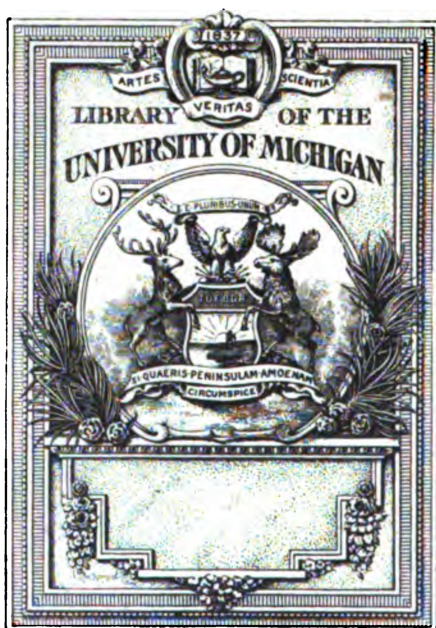

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Für 1896

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1901

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

K. von Buchka und G. Bodländer

Für 1896

Erster Theil

Allgemeine und physikalische Chemie, Stereochemie, anorganische Chemie

---

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1901

VORREDE.

Von dem vorliegenden Jahrgange 1896 des Jahresberichtes hat die ersten drei Hefte bis Bogen 58 einschliefslich Herr Regierungsrath Prof. Dr. von Buchka herausgegeben. Auch für den Rest des Bandes hat er einen Theil des Materials gesammelt. Durch den Unterzeichneten wurde dann die Ergänzung und Ordnung der Referate vorgenommen. Die Namen der Herren Mitarbeiter finden sich auf der umstehenden Liste. Von Bogen 59 an sind die einzelnen Referate mit den Namenszeichen der Herren Referenten versehen. Auch für diesen Band hat Herr Prof. Dr. Minunni freundlichst die Herstellung des Formelregisters und des systematischen Registers übernommen. Bei den Redactionsgeschäften unterstützten mich ferner die Herren Dr.-Ing. Johann Maier, Dr. R. Fittig und M. A. Bruck. Ihnen allen spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Braunschweig, im October 1901.

G. Bodländer.

Verzeichniss

der

Herren Mitarbeiter am Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1896.

Bl.	bezeichnet:	Dr. *Fritz Blau* in Wien.
Bdl.	„	Prof. Dr. *G. Bodländer* in Braunschweig.
Bm.	„	Dr. *Bömer* in Münster (Westfalen).
Brt.	„	Prof. Dr. *A. Bornträger* in Palermo.
Bs.	„	Privatdocent Dr. *E. Bose* in Göttingen.
Br.	„	Dr. *Jul. von Braun* in Göttingen.
Bru.	„	Dr. *H. Bruns* in Leverkusen.
Ca.	„	Hofrath Dr. *Caro* in Mannheim.
Cr.	„	Prof. Dr. *O. T. Christensen* in Kopenhagen.
Dd.	„	Prof. Dr. *P. Duden* in Jena.
H. G.	„	Prof. Dr. *H. Goldschmidt* in Christiania.
L. H.	„	*Leo Haeusler* in Kaiserslautern.
Hf.	„	Dr. *Haselhoff* in Münster (Westfalen).
O. H.	„	Prof. Dr. *O. Hecht* in Würzburg.
Hr.	„	Dr. *F. Herrmann* in Winkel (Rheingau).
Hz.	„	Dr. *W. Herz* in Breslau.
H.	„	Privatdocent Dr. *Fr. Heusler* in Bonn (Rhein).
Kn.	„	Assistent Dr. *Kahn* in Münster (Westfalen).
Kp.	„	Regierungsrath Dr. *W. Kerp* in Berlin.
Ldt.	„	Dr. *M. Leonhardt* in Dresden-Radebeul.
v. Lb.	„	Dr. *von Loeben* in Charlottenburg.
Ltm.	„	Privatdocent Dr. *Alfr. Lottermoser* in Dresden.

Ld.	bezeichnet:	Hofrath Prof. Dr. *E. Ludwig* in Wien.
Mr.	"	Dr.-Ing. *J. Maier* in Braunschweig.
Mt.	"	Cand. phil. *Mertineit* in Breslau.
Mg.	"	Dr. *Alex. Meyenberg* in Manchester.
Na.	"	Dr. *Nascholdt* in Uerdingen (Rhein).
v. N.	"	Prof. Dr. *Stefan von Niementowsky* in Lemberg.
Ps.	"	Dr. *Franz Peters* in Westend-Berlin.
Rh.	"	Dr. *W. Roth* in Breslau.
S.	"	Prof. Dr. *Salkowski* in Münster (Westfalen).
Sch.	"	Dr. *C. Schall* in Zürich.
Sm.	"	Dr. *F. W. Schmidt* in Berlin.
Schr.	"	Privatdocent Dr. *G. Schröter* in Bonn (Rhein).
Stl.	"	Prof. Dr. *Staedel* in Darmstadt.
Sd.	"	Prof. Dr. *W. Suida* in Wien.
Tf.	"	Prof. Dr. *J. Tafel* in Würzburg.
Th.	"	Regierungsrath Prof. Dr. *Töhl* in Berlin.
Tr.	"	Prof. Dr. *J. Troeger* in Braunschweig.
Wt.	"	Dr. *A. Weltner* in Winkel (Rheingau).
Wy.	"	Dr. *H. Weyer* in Dellbrück bei Köln.
Wr.	"	Dr. *A. Wroblewski* in Krakau.

Aufserdem haben, namentlich an den ersten 58 Bogen, mitgearbeitet die Herren:

Prof. Dr. *C. A. Bischoff* in Riga, Prof. Dr. *M. Eder* in Wien, Prof. Dr. *Hjelt* in Helsingfors, Prof. Dr. *G. Kahlbaum* in Basel, Prof. Dr. *F. W. Küster* in Clausthal, Privatdocent Dr. *M. Roloff* in Halle (Saale), Baron Dr. *Eduard von Stackelberg* in Reval-Ritterhaus und Prof. Dr. *P. Walden* in Riga.

Inhaltsverzeichnifs des ersten Theiles.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Atomgewichte und Anordnung der Elemente:

Stöchiometrie der Gase:

Seite

Stöchiometrie der Flüssigkeiten:

Specifische Wärme. Thermochemie:

Optische Erscheinungen.

Brechungs- und Drehungsvermögen:

Chemische Wirkung des Lichtes. Spectrumphotographie. Anwendung der Spectralanalyse:

Elektricität.

Einzelne Potentialunterschiede:

Elektromotorische Kräfte:

Elektrolyse:

Chemisches Gleichgewicht.

Geschichte der Chemie.

Stereochemie.

Allgemeine Stereochemie:

Optische Isomerie.

Bibliographie:

Allgemeines:

Specielle Fälle.

Derivate ein- bis vierwerthiger Alkohole:

Seite

Kohlehydratgruppe:

Terpene und Campher.

Literatur:

Alkaloidgruppe.

Bibliographie:

Geometrische Isomerie optisch inactiver Körper.

Allgemeines:

Specielle Fälle:

Beziehungen zwischen räumlichen Verhältnissen und chemischen Reactionen.

Ringsysteme.

Organische homocyklische Systeme:

Seite

Organische heterocyklische Systeme:

Umlagerungen:

Verkettungen von Kohlenstoffatomen:

Verkettungen von Kohlenstoff-Sauerstoff:

Verkettungen von Kohlenstoff-Stickstoff:

Anorganische Chemie.

Apparate:

Vorlesungsversuche:

Allgemeines:

Metalloide.

Wasserstoff:

Sauerstoff:

Die Halogene:

Schwefel, Selen, Tellur:

Seite

Stickstoff, Argon, Helium:

Metalle.

Seite

Erdalkalimetalle:

Zink, Cadmium:

Blei:

Kupfer:

Silber, Quecksilber:

Seltene Erdmetalle:

Seite

Bor:

Aluminium, Gallium:

Mangan, Eisen:

Kobalt, Nickel:

Allgemeine und physikalische Chemie.

Atomgewichte und Anordnung der Elemente.

K. Seubert. Die Einheit der Atomgewichte [1]). — Der Autor hält es für angebracht, die Atomgewichtszahlen auf H = 1 mit der Beziehung H : O = 1 : 15,879 umzurechnen. Er giebt aber selbst zu, dafs die Beziehung H : O noch um 0,06 Proc. unsicher ist, während doch beinahe die Hälfte der Atomgewichtszahlen genauer bekannt sind, als diese Beziehung.

H. Wilde. Ueber die multiplen Verhältnisse der Atomgewichte der Elemente in Bezug auf Wasserstoff als Einheit [2]). — Theoretische Speculationen über das periodische System der Elemente — unhaltbar schon deshalb, weil der Autor die Atomgewichte als Multipla von dem des Wasserstoffes ansieht.

Masumi Chikashigé. Das Atomgewicht des japanischen Tellurs [3]). — Aus sorgfältig gereinigtem Tellur und Brom wurde Tellurtetrabromid hergestellt und die diesem äquivalente Bromsilbermenge bestimmt. Als Mittel dreier Versuche ergab sich für Tellur die Zahl 127,59 (Maximum 127,61; Minimum 127,57). Der Umstand, dafs in Japan das Tellur zusammen mit Schwefel und Selen vorkommt, deutet nach Ansicht des Verfassers auf die Zusammengehörigkeit der drei Elemente in eine Gruppe hin.

J. G. Hibbs. Atomgewichte von Stickstoff und Arsen [4]). — Der Autor behandelte Kaliumnitrat, Natriumnitrat und Natriumpyroarseniat mit Chlorwasserstoffsäure, wobei in glatter Reaction die entsprechenden Chlormetalle entstehen. Die Umwandlung von Kaliumnitrat in Chlorkalium ergab für Stickstoff das Atomgewicht

---

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 13, 229—232. — [2]) Ber. 29, Ref. 75. — [3]) Chem. Soc. J. 69, 881—884. — [4]) Americ. Chem. Soc. J. 18, 1044—1050.

14,0118 ± 0,000472, wenn Sauerstoff = 16, Kalium = 39,11, Chlor = 35,45, das Volumengewicht des Nitrates gleich 2,1 und das des Chlorides gleich 1,99 gesetzt wird. Die Einzelversuche stimmten unter einander sehr gut. Die analogen Natriumsalze ergaben N = 14,0116 ± 0,000741 und für Arsen wurde gefunden As = 74,9158 ± 0,00222.

T. W. Richards und H. G. Parker. Neubestimmung des Atomgewichtes von Magnesium [1]). — Die von früheren Autoren veröffentlichten Atomgewichtsbestimmungen des Magnesiums zeigen unter einander recht beträchtliche Abweichungen, deren Ursachen der Verfasser zunächst bespricht. Bei den Bestimmungen, welche auf die Wägung von Magnesiumoxyd basirt sind, kommen wahrscheinlich Einwirkungen von Gasen auf dieses Oxyd in erster Linie in Betracht. Bei der Fällung von Magnesiumsulfat durch Chlorbaryum erweist sich das Baryumsulfat unrein. Die Bestimmung des Chlors im Chlormagnesium scheiterte bislang an der Schwierigkeit, einwandsfreies Chlormagnesium herzustellen. Den Verfassern ist es jetzt jedoch gelungen, diese Schwierigkeit durch besondere Kunstgriffe zu bewältigen. Aus dem Verhältnifs des schliefslich erhaltenen Magnesiumchlorides zu dem daraus unter Anwendung aller erdenklichen Vorsichtsmafsregeln gewonnenen Chlorsilber ergab sich Mg = 24,362 (Maximum von 6 Versuchen 24,364, Minimum 24,360). Die Zahlen sind sachgemäfs auf Sauerstoff gleich 16 bezogen.

Th. W. Richards und E. F. Rogers. Revision des Atomgewichtes des Zinkes. Erster Theil: Analyse von Zinkbromid [2]). — Das als Ausgangsmaterial dienende Zinkbromid wurde mit der gröfsten Sorgfalt rein dargestellt. Aus der dem Zinkbromid äquivalenten Menge Silber berechnet sich für Zink das Atomgewicht 65,402, während die Beziehung zu der äquivalenten Menge Bromsilber in vorzüglicher Uebereinstimmung 65,406 ergiebt. Die Autoren haben ihre Atomgewichtszahlen auf Sauerstoff gleich 16 bezogen. Das Mittel 65,404 stimmt vorzüglich mit den von Baubigny gefundenen Zahlen (65,40 und 65,42) überein, auch die Abweichung von dem von Ostwald angenommenen Gesammtmittel aller zuverlässigen Bestimmungen (65,38) ist nur klein.

R. Schneider. Ueber das Atomgewicht des Wolframs [3]). — Die vom Verfasser schon vor fast 50 Jahren aufgestellte Zahl 184,0 ist in neuerer Zeit mehrfach angefochten worden, und zwar

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 13, 81—100. — [2]) Chem. News 73, 226—228; 238—241; 250—251; 264—266. — [3]) J. pr. Chem. [2] 53, 288—303.

sollte sie um fast eine Einheit zu klein sein. Der Verfasser hat deshalb die Atomgewichtsbestimmung des Wolframs mehrfach wiederholt und seine früheren Resultate glänzend bestätigt gefunden. Er hält die Zahl 184,01 für die gegenwärtig wahrscheinlichste. Smith und dessen Mitarbeiter haben nach seiner Ansicht — abgesehen von anderen Fehlerquellen — zu kleine und nicht genügend variirte Substanzmengen in Arbeit genommen, so daſs auch minimale Verluste das Atomgewicht schon relativ stark vergröſsern müssen.

F. W. Clarke. Dritter Jahresbericht des Comités für Atomgewichte. Im Jahre 1895 veröffentlichte Resultate [1]).

H. A. Wilson. Ueber die Gröſse der Atome [2]). — Mathematische Speculationen, die sich im kurzen Auszuge nicht wohl wiedergeben lassen.

Wyrouboff. Die periodische Classification der Elemente [3]). — Der Verfasser möchte das Mendelejeff'sche „System der Elemente" nicht als ein wirkliches System gelten lassen. Nach seiner Ansicht läſst es zwar manche ganz interessante Analogie hervortreten, ohne aber deshalb auf den Namen eines Gesetzes Anspruch machen zu dürfen. Denn ein Gesetz müſste ohne Ausnahme gültig sein, was man hier jedoch im Hinblick auf die Atomgewichte des Tellurs, Cers, Lanthans, Neodyms und Praseodyms nicht behaupten könne. Auch bestehe kein theoretisch nothwendiger Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Werthigkeit.

W. Preyer. Argon und Helium im System der Elemente [4]). — Der Verfasser giebt den Elementen die folgende Anordnung, in der auch Argon und Helium berücksichtigt werden:

H 2

±	+	+	+	±	−	−	−	±	±	±	+	+	+	±	−	−	−	±
He	Li	Be	Bo	C	N	O	Fl	Ar	21	22	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	37
38	K	Ca	Sc	Ti	Va	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	82
83	Rb	Sr	Yt	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	—	Jd	Te
130	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Pr	—	—	Sm	—	—	Gd?	—	Tb	—	Er	—	Dp?
Yb	—	—	—	—	Ta	Wo	—	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	217
—	—	—	—	Th	—	U	—											
	I	II	III	IV	III	II	I				I	II	III	IV	III	II	I	

[1]) Americ. Chem. Soc. J. 19, 197. — [2]) Chem. News 73, 63—69. — [3]) Daselbst 74, 31. — [4]) Ber. 29, 1040—1041.

Warum der Verfasser dem Argon das Atomgewicht 20 zuertheilt hat, giebt er nicht an; sonst nimmt man bekanntlich etwa 39,6 an. Die römischen Ziffern bedeuten die Valenz der darüber stehenden Elemente, wo sie fehlen, „ist die Werthigkeit noch unsicher und kann kleiner als 1 sein“ (?). Die Zeichen + — ± sollen das „elektrochemische Verhalten“ ausdrücken (?).

Orme Masson. Findet Wasserstoff seinen passenden Platz an der Spitze der Gruppe I oder an der Spitze der Gruppe VII? [1]). — Nach Ansicht des Autors mufs der Wasserstoff aus verschiedenen Gründen an die Spitze der *Halogene* gestellt werden. Wie bei diesen ist das Molekül des Wasserstoffes *zwei*-atomig, bei den Alkalimetallen aber *ein*-atomig. Auch verflüssigter Wasserstoff zeigt keine metallischen Eigenschaften. Stellt man den Wasserstoff zu den Alkalimetallen, so ergiebt sich gegen das zunächst stehende Lithium die ungewöhnliche Differenz 6, gegen Fluor aber die normale Differenz 18. Für den metallischen Charakter des Wasserstoffes führt man mit Vorliebe die Beziehungen zwischen Säuren und Salzen an, nach Ansicht des Verfassers aber spricht für die Zugehörigkeit des Wasserstoffes zu den Halogenen die grofse Zahl der organischen Substanzen, bei welchen Ersatz von Wasserstoff durch Halogene die chemische Natur weniger ändert, als der Ersatz des Wasserstoffes durch Metalle in den Salzen. — Helium und auch Argon setzt der Verfasser in die Gruppe VIII.

R. M. Deeley. Das periodische Gesetz [2]). — Ordnet man die Elemente nach gewissen physikalischen Gesichtspunkten, so ergiebt sich nach des Verfassers Ansicht, dafs noch mehrere indifferente Elemente mit kleinen Atomgewichten zu entdecken sind.

W. Crookes [3]). „Das sogenannte neue Element Lucium“ ist nach des Verfassers Untersuchungen nichts als unreines Yttrium.

B. Brauner [4]). Argon, Helium und Prout's Hypothese. — Während die Mehrzahl der Chemiker Argon und Helium als neue Elemente betrachten, sucht der Autor die früher auch noch von anderen Chemikern getheilte Auffassung aufrecht zu erhalten, dafs diese Gase allotrope Modificationen des Stickstoffes resp. des Wasserstoffes seien. Die Einwände, die von verschiedenen Seiten gegen diese Auffassung geltend gemacht worden sind, scheinen

---

[1]) Chem. News 73, 283—284. — [2]) Daselbst 74, 278. — [3]) Daselbst, 259—260. — [4]) Daselbst, 223—224.

ihm im Hinblicke auf andere Thatsachen nicht stichhaltig zu sein. Er möchte deshalb die Frage nach der Natur des Argons und Heliums noch als eine offene betrachten, es wäre voreilig, jetzt schon einen endgültigen, orthodoxen Standpunkt einnehmen zu wollen. In einer Bemerkung zu dieser Abhandlung *„Argon und Helium“* weist Lord Rayleigh [1]) darauf hin, dafs sich das geringe Lichtbrechungsvermögen von Argon und Helium durchaus nicht mit der Brauner'schen Annahme verträgt. Auch die Hoffnungen, die Brauner auf die directe Bestimmung der specifischen Wärme dieser Gase setzt, vermag der Verfasser nicht zu theilen, da Genügendes darüber bekannt ist.

F. Flawitzky. Ueber eine Function, welche der Periodicität der Eigenschaften der chemischen Elemente entspricht [2]). — Der Autor meint die Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von ihren Atomgewichten durch die Formel a *cotang.* $2\pi\varphi(p)$ ausdrücken zu können, wenn a eine von der Wahl des Eigenschaftenmafses abhängige Constante und $\varphi(p)$ irgend eine Function des Atomgewichtes p bedeuten.

H. Wilde. Ueber Helium und seinen Platz in der natürlichen Classification der chemischen Elemente [3]). — Die beiden Linien des Gases aus Cleveït verschieben sich etwas gegen einander, wenn das Gas bei der Erzeugung des Spectrums unter wechselndem Drucke steht. Diese Thatsache erklärt zur Genüge die kleinen Abweichungen, welche das Spectrum dieses Gases gegen das Heliumspectrum der Sonne zeigt. Die Einordnung des Heliums in das System der Elemente stöfst noch auf Schwierigkeiten.

A. Piccini. Die Superoxyde in Beziehung zu dem periodischen System der Elemente [4]). — Der Verfasser kommt auf Grund theilweise sehr anfechtbarer Auseinandersetzungen zu dem Schlusse, die Superoxyde könnten nicht als höhere Verbindungsformen aufgefafst werden, folglich könnten sie nicht zur Feststellung der höchsten Verbindungsform einer Gruppe dienen, sie seien dem entsprechend nicht für die Einordnung der Elemente in das System zu benutzen.

F. Flawitzky. Eine Hypothese über die Atombewegung der Elemente und die Entstehung der letzteren [5]). — Speculationen. „Nehmen wir z. B. für Kalium eine Bewegung im Sinne des

---

[1]) Chem. News 74, 260. — [2]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 264—267. — [3]) Ref. Zeitschr. physik. Chem. 21, 516. — [4]) Zeitschr. anorgan. Chem. 12, 169—179. — [5]) Daselbst, 182—187.

Uhrzeigers an, so mufs dieselbe bei Chlor eine gerade entgegengesetzte Richtung haben."

C. Lea. Ueber Zahlenbeziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente [1]). — Bringt man alle Elemente, welche stets farbige Ionen bilden, in eine Gruppe, und alle anderen in eine andere Gruppe, so zeigen die Differenzenreihen der Atomgewichtszahlen auffallende Regelmäfsigkeiten.

J. W. Retgers. Ueber die Stellung des Tellurs im periodischen System [2]). — Nach der Ansicht des Verfassers ist es trotz der in jüngster Zeit ausgeführten, gut übereinstimmenden Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs noch nicht sicher entschieden, ob das Tellur im periodischen System vor oder hinter das Jod zu stellen ist.

R. Lorenz. Ueber „Zwillingselemente" [3]). — Mit dem Namen Zwillingselemente bezeichnet der Autor Elemente, deren Atomgewichte sehr nahe an einander liegen und deren Eigenschaften vielfache Beziehungen aufweisen. Als Typus eines „Zwillings" wird Kobalt und Nickel genannt: Ihre Atomgewichte sind fast gleich, ihr chemisches Verhalten und Vorkommen zeigt grofse (?) Aehnlichkeit, ihre Trennung bereitet Schwierigkeiten. Der Verfasser glaubt nun von den bekannten Elementen 28 in 14 Zwillingspaaren zusammenstellen zu sollen, auch findet sich weiter eine gewisse Regelmäfsigkeit der Vertheilung dieser oft ein wenig unähnlichen Zwillinge über das ganze System.

Delauney. Aufeinanderfolge von Atomgewichten der Elemente [4]). — Aneinanderreihungen willkürlich abgerundeter Atomgewichtszahlen.

Stöchiometrie der Gase.

Heinrich Biltz. Ueber die Bestimmung der Molekulargröfsen einiger anorganischer Substanzen [5]). — Nachdem sich für die durch Wassergas erzeugte Temperatur von 1900° kein genügend haltbares Material gefunden, ergab sich, unter Ueberwindung von Schwierigkeiten bei 1800° die Dichte der *arsenigen Säure* zu 6,93, *ber. für* $As_2O_3 = 6,84$ (Dissociationscurve der Säure zwischen 500 bis 1800° in der Abhandlung), ferner von Selen 5,54, ber.

---

[1]) Ref. Zeitschr. physik. Chem. **21**, 306; Sill. Am. J. [5] **1**, 386—388. — [2]) Zeitschr. anorgan. Chem. **12**, 98—117. — [3]) Daselbst, 329—339. — [4]) Compt. rend. **113**, 600—603. — [5]) Berl. Akad. Ber. **5**, 91—98.

für Se_2 = 5,53, Tellur 9,13, ber. für Te_2 = 8,83. Bestimmungen an Antimontrioxyd mifsglückten.

Die Deville-Troost'schen Versuche mit Se und Te, bei denen die jodometrische Temperaturmessung bekanntlich unter Annahme der Unzerlegbarkeit von J_2 erfolgte, werden umgerechnet und da sie über 1000° auf einatomige Molekeln hinweisen, als sicher falsch befunden.

M. Toepler. Zur Gas- und Dampfdichtebestimmung mittelst der Drucklibelle [1]). — Die von A. Toepler [2]) construirte „Drucklibelle", bei welcher Gasdruckdifferenzen durch Verschiebung eines Libellengleichgewichtes zu messen sind, wird etwas modificirt auch für die „Dampfdichtebestimmung des Chemikers" empfohlen. Dabei müssen freilich die, nur in geringer Menge nothwendigen, zu untersuchenden Dämpfe oder Gase die Berührung mit Luft in Capillaren ertragen, ohne sich störend darin zu condensiren. Verfasser führt durchaus genügende Messungen an CO_2 an und glaubt den Apparat auch für Dichtebestimmung gesättigter Dämpfe (mit anwesendem Condensationsproduct) und zu zeitlicher Verfolgung langsamer Reactionen zwischen Gasen verwendbar.

W. H. Symons uud F. R. Stephens. Volumetrische Bestimmung von Kohlendioxyd [3]). — Nach einem Ueberblick über die verschiedenen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure in der Luft wird eine neue, ebenso genau wie bequem sein sollende Methode mitgetheilt. Man füllt mit der zu untersuchenden Luft einen Kolben, der vorher mit Hülfe eines Dampfstromes (am besten aus destillirtem Wasser) evacuirt wurde. Der Druck im Kolben ist durch kohlensäurefreie, atmosphärische Luft auf die Höhe der atmosphärischen Pression zu bringen. Das Kohlendioxyd wird durch ein Gemisch von Natronlauge und Chlorbaryumlösung absorbirt, alsdann ist mit Hülfe von verdünnter Essigsäure und Phenolphtaleïn zurückzutitriren, welches direct in dem Kolben geschieht, in welchem die Luft von Kohlendioxyd befreit wurde.

G. Melander. Untersuchungen über die Ausdehnung des Sauerstoffes bei Drucken, welche geringer sind, als die einer Atmosphäre. — G. Melander [4]) bestimmte *die Ausdehnungscoëfficienten des Sauerstoffes bei Drucken, welche geringer sind als die einer Atmosphäre*, und zwar zwischen 1037 und 25,6 mm Druck bei den

---

[1]) Ann. Phys. 1, 311—323. — [2]) Daselbst 56, 609. — [3]) Chem. Soc. J. 69, 869—881; Ref. Ber. 29, 689—690. — [4]) Acta Societatis Scientiarum Fennicae 20, Nr. 9, 1894; Ann. Phys. Beibl. 20, 1.

Temperaturen von 0 bis 100° C. Der Verfasser benutzte dabei dieselbe Methode und dieselben Apparate, die er bei den Untersuchungen der Ausdehnung des Wasserstoffgases angewandt hat. Der Ausdehnungscoëfficient des Sauerstoffes ist nach dieser Untersuchung zwischen 1037 und 25,6 mm fast constant. Folgende Werthe sind erhalten:

Druck bei 0°	Berechneter Druck bei 100°	Mittelwerth des Ausdehnungscoëff.	Wahrscheinlicher Fehler
759	1037	0,0036681	± 0,0000003
315	430	0,0036634	± 0,0000006
185	253	0,0036690	± 0,0000037
93	127	0,0036637	± 0,0000012
43,3	59,2	0,0036627	± 0,0000004
18,7	25,6	0,0036683	± 0,0000036

Für die Berechnung der Correctionsglieder ist für den Anfangsdruck der von Jolly für den mittleren Ausdehnungscoëfficienten des Sauerstoffes bei atmosphärischem Druck zwischen 21° C. und 98° C. gefundene Werth: $d = 0{,}0036743$ angewandt.

Sur quelques conditions qui règlent les combinaisons gazeuses. — Union de l'oxygène à l'hydrogène aux basses températures. Note de M. M. Armand Gautier et H. Hélier. — Armand Gautier und H. Hélier [1]) berichteten über einige Bedingungen, von welchen die Vereinigungen von Gasen abhängen, und über Vereinigung des Sauerstoffes mit dem Wasserstoff bei niedriger Temperatur. Durch ein mit glasirten Porcellanstücken angefülltes, glasirtes und erwärmtes Porcellanrohr wurde eine gröfsere Menge trockenen Knallgases geleitet und das gebildete Wasser vermittelst Phosphorpentoxyd absorbirt und gewogen. Die Zeit t, während der jedes Gastheilchen die Temperatur des Rohres hat, haben sie auf folgende Weise bestimmt. Bezeichnet man nämlich das Volumen Knallgas, welches durch das erwärmte Rohr durchgeleitet wird, mit V, das freie Volumen der Röhre mit v, die hierfür nöthige Zeit mit T, so ist die Zeit t:

$$t = \frac{v}{V} = T.$$

Die Röhre konnte bis auf 800° erhitzt werden, ohne dafs Explosion eintrat. Bei Temperaturen zwischen 288 bis 312° beträgt die Menge des in einer Secunde gebildeten Wassers etwa 0,1 Proc. und dieselbe steigt, bis die Zeit der Erwärmung 13 Secunden beträgt, nahezu proportional der Erwärmungsdauer. Von da an

[1]) Compt. rend. 122, Nr. 10.

nimmt die Menge des gebildeten Wassers schneller zu, bei einer etwa 17 Secunden dauernden Erwärmung beträgt sie 3,8 Proc. des angewandten Knallgases und bleibt constant, auch wenn die Zeit der Erwärmung bis auf 187,4 Secunden steigt. Es giebt also bei der Temperatur von gegen 300°, bei der noch keine Dissociation des Wassers hervortritt, eine Grenze der Vereinigung oder wenigstens eine erhebliche Verringerung der Reactionsgeschwindigkeit durch die Bildung einer bestimmten Menge der Reactionsproducte. Bei der Anwendung der statischen Methode, wobei die Gase in geschlossenen Gefäſsen längere Zeit auf die Temperatur von 420 bis 430° erwärmt wurden, zeigten sich unregelmäſsige erhebliche Schwankungen in den Grenzwerthen. Es traten nämlich Nebenreactionen ein, das gebildete Wasser nahm immer, wenn die Gefäſse vorher mit Chlorwasserstoffgas gereinigt waren, eine alkalische Reaction an, so daſs die Bindung des Wassers durch das Alkali des Glases den Eintritt eines Grenzwerthes verhinderte.

Jul. Thomsen. Experimentelle Untersuchungen über die Dichte des Wasserstoffes und des Sauerstoffes. — J. Thomsen[1]) theilte experimentelle Untersuchungen mit, die er über die Dichte des Wasserstoffes und des Sauerstoffes angestellt hat. Um die Anwendung groſser Gasmengen zu vermeiden, hat er eine neue Methode benutzt, indem er den Raum, welcher von einer bestimmten Gewichtsmenge der Gasarten eingenommen wird, bestimmte. Er construirte zu diesem Zwecke einen Apparat, den er ausführlich beschreibt. Bei der Dichtebestimmung des Wasserstoffgases wurde das Volumen des Wasserstoffes bestimmt, der sich durch Auflösung von einem Gramm Aluminium in Kalilauge entwickelt hat. Dies Volumen betrug nach den Versuchen 1,24289 Liter. Das Verhältniſs zwischen dem Volumen und dem Gewichte des Wasserstoffes, welcher aus 1 g Aluminium entwickelt wird, ergiebt den gesuchten Werth, d. h. das Gewicht von 1 Liter Wasserstoff in Grammen.

Die Dichte des Sauerstoffes wird mit demselben Apparate bestimmt, indem man statt des Wasserstoffentwickelungsapparates einen kleinen Kolben anbringt, der 4 Thle. vorher geschmolzenes Kaliumchlorat, 3 Thle. dichtes und 3 Thle. poröses Eisenoxyd, die erst stark ausgeglüht sind, enthält, und diesen Kolben erwärmt. Die untersuchten physikalischen Constanten sind für Wasserstoff

---

[1]) Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1895, Nr. 3; Chemisches Repertorium Nr. 24.

und Sauerstoff, für den 45. Breitengrad und das Niveau des Meeres berechnet bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck, nach den Untersuchungen von Jul. Thomsen die folgenden:

Das Gewicht pro 1 Liter Wasserstoff	0,089947 g
„ „ „ „ Sauerstoff	1,42906 „
„ Verhältnifs zwischen den Dichten	1 : 15,8878
„ „ „ „ Atomgewichten . . .	1 : 15,8690
„ Volumenverhältnifs bei Wasserbildung	1 : 2,00237
Volumen von 1 g Wasserstoff	11,1176 Liter
„ „ „ Sauerstoff	0,69976 „

Ramsay. The Boyle Lecture[1]). — In einem Vortrage über „die Stellung von Argon und Helium unter den Elementen“ giebt Ramsay eine kurze Uebersicht über die Entdeckung, Eigenschaften dieser Elemente und die Deutung ihrer Atom- und Molekulargewichte. Bemerkenswerth ist die hier zum ersten Male von Ramsay erwähnte Thatsache, dafs Helium weit schneller diffundirt, als seiner Dichte entspricht, mithin die einzige bisher bekannte Ausnahme des Graham'schen Diffusionsgesetzes bilden würde.

M. H. Parenty. Sur le débit des gaz parfaits et de la vapeur d'eau sous pression à travers les orifices[2]). — M. H. Parenty giebt unter der Ueberschrift „Ueber das Ausfliefsen der vollkommenen Gase und des Wasserdampfes unter Druck durch Oeffnungen“ einen Auszug aus seiner Abhandlung über diesen Gegenstand, die der Académie des Sciences am 19. October 1891 vorgelegt und in den Comptes rendus, T. CXIII, p. 184 veröffentlicht ist. Er zeigt, dafs dieselben Gesetze, die er hinsichtlich des Ausfliefsens durch Oeffnungen für die Gase aufgestellt hat, auch für den Wasserdampf gelten, gleichviel ob er überhitzt, gesättigt oder übersättigt ist.

C. Linde. Erzielung niedrigster Temperaturen. Gasverflüssigung. — C. Linde[3]) gab eine kurze Beschreibung der von ihm zur Verflüssigung von Luft und anderen Gasen construirten Apparate. Für die Erzielung tiefer Temperatur bei der Verflüssigung schwer coërcibler Gase hat man bisher die durch Verdampfung einer leicht zugänglichen flüchtigen Flüssigkeit erzeugte Kälte zur Condensirung noch flüchtigerer Stoffe verwendet, deren Verdampfung alsdann noch höhere Kältegrade hervorrief; man stieg auf diesem Wege staffelweise zu der erwünschten Temperatur hinab.

---

[1]) Chem. News 1896, 283. — [2]) Ann. chim. phys. VII — VIII, 5. — [3]) Ann. Phys. 2, 328—332.

Der Weg, welchen Linde zur Erreichung der äufserst niedrigen Temperatur benutzt, ist auch ein stufenartiger, er bewirkt aber die Verflüssigung eines Gases ausschliefslich durch die Abkühlung, welche beim Ausströmen desselben Gases in Folge innerer Arbeitsleistung stattfindet. Luft wird stark comprimirt. Beim Ausströmen des Gases kühlt sie sich ab und erniedrigt dabei, indem sie die die comprimirte Luft enthaltenden Röhren umspült, deren Temperatur, so dafs die stark abgekühlte comprimirte Luft eine weitere erhebliche Temperaturerniedrigung erfährt, wobei sie zum Theil verflüssigt wird.

Diese Apparate hat D. Schröter schon im August 1895 beschrieben. Dewar hat das von Linde angewandte Princip benutzt, nahezu übereinstimmende Apparate construirt und in einem Vortrage im December 1895 nichts darüber erwähnt. Uebrigens ist das Princip nicht neu und von einigen Forschern zur Erzeugung von Kälte mehrfach benutzt worden. — Aus Linde's Untersuchungen folgt, dafs in Uebereinstimmung mit der Formel von Thomson und Joule bis —120° C. die Abkühlung für eine gegebene Druckdifferenz dem Quadrate der absoluten Ausflufstemperatur umgekehrt proportional ist. Es läfst sich nun folgern, dafs die specifische Wärme Cp der Luft mit dem Drucke wächst, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur ist.

S. Lussana. Die specifische Wärme der Gase [1]). II. Abhandlung. — Eine erste Versuchsreihe ergab, dafs die auf die Gewichtseinheit bezogene specifische Wärme bei constantem Drucke mit dem Drucke, aber nicht proportional demselben, wächst. Genauer wird ihr Verlauf durch die Formel

$$Cp = 0{,}23702 + 0{,}0015504\,(P - 1) - 0{,}0000019591\,(P - 1)^2$$

dargestellt.

G. Bakker. Der Zusammenhang zwischen den Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac, Joule etc. [2]). — Gegen Ausführungen des Verfassers in einer Arbeit *„Zur Theorie der Gase und Flüssigkeiten“* [3]) hatte Baynes [4]) Bedenken geltend gemacht, die jedoch insofern unzutreffend sind, als Baynes Voraussetzungen übersehen hat, die von Bakker ausdrücklich gemacht worden sind.

B. Galitzin. Ueber die Molekularkräfte und die Elasticität der Moleküle [5]). — Die Abhandlung des Verfassers bildet einen Ver-

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 20, 357 ff. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 461—462. — [3]) Daselbst 17, 678—688. — [4]) Daselbst 18, 335. — [5]) Ref. Ann. Phys. Beibl. 20, 92—95.

such, die Frage nach dem Ursprung und den Wirkungsgesetzen der Molekularkräfte von neuem Standpunkte aus auf Grund der Principien der elektromagnetischen Lichttheorie einheitlich zu entwickeln, wobei die Anschauung zu Grunde gelegt ist, dafs ein strahlendes Molekül, welches also elektromagnetische Schwingungen aussendet, als ein sehr kleiner elektromagnetischer Resonator aufgefafst werden kann. Für den Chemiker ist der Inhalt der Abhandlung ohne weitergehendes Interesse.

Stöchiometrie der Flüssigkeiten.

C. E. Linebarger [1]). Ein Apparat zur schnellen Bestimmung der Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten. — Um aus einem Glasrohr, das bis zu einer gewissen Tiefe in eine Flüssigkeit eintaucht, eine Luftblase auszupressen, ist ein Druck nothwendig, der gleich ist der Summe des hydrostatischen Druckes, welcher an der Mündung des Rohres herrscht, und des Druckes, welcher der Steighöhe der Flüssigkeit im Glasrohre entspricht. Bedingung ist allerdings dabei, dafs die Krümmung der austretenden Gasblase identisch ist mit dem Meniscus der Flüssigkeitssäule im Rohre. Weil diese Bedingung aber schwer zu erfüllen ist, wandte G. Jäger [2]) zuerst den Kunstgriff an, dafs er den Unterschied der Niveaus bestimmte, bis zu welchen zwei Capillaren von verschiedener Weite neben einander eingetaucht werden mufsten, damit die Luftblasen unter demselben Druck austraten. Man mifst so den Druck, der nöthig ist, um die Gasblase von der Krümmung des einen Meniscus auf diejenige des anderen zu bringen. Auf diesem Princip beruht auch die von Linebarger angegebene Bestimmungsmethode. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus zwei Capillaren, die mittelst einer Mikrometerschraube senkrecht gegen einander verschoben werden können; der weiteren constructiven Einzelheiten halber sei auf die Zeichnungen der Originalarbeit verwiesen. Eine Anzahl Messungen wurden von Linebarger an Stoffen ausgeführt, deren Constanten bereits von Ramsay und Shields nach anderen Methoden sehr sorgfältig bestimmt waren. Die Abweichungen betrugen allerhöchstens einige Zehntel Procent, gewöhnlich weniger. Wenn man dabei berücksichtigt, dafs die Handhabung des Apparates eine verhältnifsmäfsig einfache, wenig

[1]) Sill. Am. J. [4] 2, 108—122. — [2]) Wien. Akad. Ber. 100 (2a), 245.

Zeit raubende und nur mit wenigen Fehlerquellen behaftete ist, so kann die Methode zur Bestimmung von Capillaritätsconstanten wohl empfohlen werden.

F. Krafft und H. Weilandt, Siedetemperaturen beim Vacuum des Kathodenlichtes, und F. Krafft und H. Weilandt, Sublimationstemperaturen beim Vacuum des Kathodenlichtes [1]. — F. Krafft und W. A. Dyes haben im vorigen Jahrgang der Berichte S. 2583 die v. Babo'sche Quecksilberluftpumpe neu beschrieben und Krafft und Weilandt geben nun mit dieser Pumpe erhaltene Resultate; dabei sind sie jedoch von der von v. Babo verbesserten Pumpe wiederum zu dem von diesem verlassenen älteren Modell zurückgekehrt, so dafs das erst empfohlene wohl nicht zu voller Befriedigung functionirt haben mag. Krafft und Weilandt bestätigen die Angaben früherer Forscher, dafs die Siedepunkte erst bei niederen Drucken erheblich sinken. Die Schwierigkeit, dieselben genau zu messen, umgehen sie, indem sie, wie dies ebenfalls schon früher geschehen, das Auftreten des Kathodenlichtes als Mafs des Druckes angeben. Da nun aber dasselbe innerhalb eines ziemlich weiten Druckintervalles auftritt und die Siedetemperaturen, wie gesagt, gerade bei niederen Drucken sehr stark sinken, so kommt auch den angegebenen Siedetemperaturen nur ein sehr bedingter Werth zu.

C. E. Linebarger [2]. Ueber die innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen. — Die Versuche wurden in der gewöhnlichen Weise vermittelst des Ostwald'schen Apparates angestellt, besondere Sorgfalt wurde auf die Reindarstellung der Materialien und auf Constanthaltung der Temperatur verwendet. Es ergab sich, dafs in vielen Fällen die innere Reibung der Gemische nach der Mischungsregel aus denjenigen der Componenten zu berechnen war, bis auf Abweichungen, welche die Gröfse der Versuchsfehler nicht überschritten. In anderen Fällen dagegen war die Reibung kleiner als die theoretische Berechnung ergab, und zwar war die Abweichung um so gröfser, je weiter die Werthe für beide Componenten aus einander lagen und je näher die Mengenverhältnisse beider Stoffe gleich waren. Auch für solche Substanzen indessen, deren Reibungscoëfficienten nahe gleich waren, zeigte die Mischung mitunter eine viel zu geringe innere Reibung. Ein Maximum der Reibung, wie dies von manchen Forschern bei Variirung der Mischungsverhältnisse beobachtet war, konnte in keinem Falle constatirt werden.

[1]) Ber. 29, 1316. — [2]) Sill. Am. J. [4] 2, 331—340.

T. E. Thorpe und J. W. Rodger[1]). Ueber die Beziehungen zwischen innerer Reibung und chemischer Constitution der Flüssigkeiten. — Im Anschlufs an ihre früheren Untersuchungen haben Thorpe und Rodger die innere Reibung einer Anzahl von Estern und von Aethern bestimmt, für welche die betreffenden Constanten noch nicht bekannt waren. Ebenso wie früher fanden sie hier, dafs in homologen Reihen die Zähflüssigkeit mit dem Molekulargewicht zunimmt, dafs die Isoverbindungen eine geringere Reibung zeigen als die entsprechenden normalen, und dafs im Allgemeinen von zwei Isomeren dasjenige die kleinste innere Reibung besitzt, dessen Molekül am meisten symmetrisch gebaut ist. Zwei weitere Resultate sind, dafs der Aether-Sauerstoff einen anderen Einflufs auf die Gröfse des Reibungscoëfficienten besitzt, ·ls der im Hydroxyl oder im Carboxyl gebundene, und dafs die Ameisensäureester eine abnorm grofse Zähigkeit im Vergleich zu den homologen Estern besitzen, so dafs das eigenthümliche Verhalten der Ameisensäure auch in ihren Estern weiter zu bestehen scheint.

Ph. A. Guye und Ch. Jordan. Vereinfachte Formel zur Berechnung der Aenderungen der Dichte von Flüssigkeiten mit der Temperatur[2]). — Ist V das specifische Volumen und D die specifische Dichte einer Flüssigkeit bei t Grad, $T = 273 + t$, T_c die kritische Temperatur in absoluter Zählung und a eine Constante, die für alle Substanzen gleich 1,995 ist, so ist nach Thorpe und Rücker

$$\frac{V}{V'} = \frac{D}{D'} = \frac{a \, . \, T_c - T'}{a \, T_c - T}.$$

Nach Guye ist nun weiter $\frac{T_c}{T_e} = 1{,}55$, wenn T_e die absolute Siedetemperatur bedeutet. Es ergiebt sich somit

$$\frac{V}{V'} = \frac{D}{D'} = \frac{3{,}09 \, T_e - T'}{3{,}09 \, T_e - T}.$$

Die Verfasser constatirten nun, dafs 87 zur Untersuchung gelangte Flüssigkeiten, deren Moleküle aus 4 bis 25 Atomen zusammengesetzt waren, den Forderungen dieser Formel mit einer Genauigkeit von 0,001 genügten, dass aber die Constante 3,09 entprechend verkleinert werden mufs, wenn die Zahl der Atome im Molekül über 25 steigt. Giebt man der Gleichung die Form

$$V = V' . \frac{a \, T_c - T'}{a' \, T_c - T},$$

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 60, 152—154. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 306—308.

so bedeutet *a'* eine Constante, welche aus der Dichte der Flüssigkeit bei den beiden Temperaturen und aus der Siedetemperatur berechnet werden kann. Die Zulässigkeit der Formel ergiebt sich aus den folgenden, für Bernsteinsäureäthylbutylester geltenden Zahlen:

t	*V* beob.	*V* ber.	Differ.
20	1,0180	1,0180	0,0000
50	1,0469	1,0476	0,0007
70	1,0675	1,0683	0,0008
80	1,0781	1,0790	0,0009
100	1,1003	1,1009	0,0006
130	1,1353	1,1356	0,0003
150	1,1600	1,1600	0,0000
200	1,2258	1,2258	0,0000

Flüssigkeiten mit associirten Molekülen zeigen gröfsere Abweichungen.

A. Saposhnikoff untersuchte die „Eigenschaften wässeriger Acetonlösungen“ [1]). Es wurden die specifischen Gewichte, Ausdehnungscoëfficienten, Lichtbrechungsvermögen und die Zusammensetzung der beim Gefrieren sich ausscheidenden Antheile der Lösung bestimmt. Aus den Schnittpunkten der Interpolationsformeln für die specifischen Gewichte — oder dem Punkte, wo diese Curven sich am nächsten kommen —, sowie aus dem Maximum der Contraction wurden sechs Hydrate abgeleitet, deren Molekülzahlen in einem einfachen Verhältnisse stehen, wenn man — was der Verfasser nicht für unmöglich hält — eine dieser Zahlen: 6 Aceton + 84 H_2O umändert in: 6 Aceton + 72 H_2O. Die kryohydratische Untersuchung führte zu keiner festen Verbindung und die Curve des specifischen Brechungsvermögens erwies sich als durchaus geradlinig.

W. W. J. Nicol. Molekularvolumen gelöster organischer Substanzen [2]). — Zur Untersuchung gelangten 14 Ester in verschiedenen Lösungsmitteln. Zunächst konnte die bekannte Thatsache von neuem bestätigt werden, dafs isomere Ester annähernd gleiche Molekularvolumina haben. Die Zunahme für die CH_2-Gruppe ist für jedes Lösungsmittel eine besondere Constante, z. B. für Al-

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 28, 223—278; Ref. Ber. 29, 901. — [2]) Chem. Soc. J. Transact. 1896, 142—145.

kohol von 88 Proc. gleich 17,3; für Benzol 17,0; für Xylol 16,8; jedoch sind bei den Aethylestern der Oxalsäure und Bernsteinsäure die Werthe um eine Einheit kleiner. Die Natur des Lösungsmittels hat augenscheinlich einen grofsen Einflufs auf das Molekularvolumen, auch scheint mit steigendem Molekulargewicht des Lösungsmittels das Molekularvolumen kleiner zu werden.

J. Traube. Ueber das molekulare Lösungsvolumen und Molekularvolumen organischer Verbindungen [1]. — In der vorliegenden achten Abhandlung theilt der Verfasser die Grundlagen mit, auf welchen seine Rechnungen zur Ermittelung der Atomvolumenconstanten organischer Verbindungen basirt sind. Diese Grundlagen beruhen theils auf zahlreichen eigenen Messungen, theils sind sie den Veröffentlichungen Anderer entnommen. Auch die Grundlagen für die Ermittelung der Ringschliefsungsdecremente, der Molekularcontraction in Wasser und der molekularen Dilatationsconstante sind mit aufgeführt. Ueber die Einzelheiten dieser Rechnungen ist schon nach vorhergehenden Publicationen im Jahrgang 1895 dieses Jahresberichtes referirt worden. Die beobachteten und die berechneten Molekularvolumina stimmen vielfach nur wenig befriedigend überein, so dafs zur „Erklärung“ dieser Abweichungen zahlreiche Hülfshypothesen herangezogen werden müssen. Nach der Ansicht des Verfassers soll es nun möglich sein, bei Benutzung seiner Zahlen aus dem Volumengewicht der Lösungen Schlüsse auf das Molekulargewicht, die Constitution und die Configuration organischer Substanzen zu ziehen.

J. Traube. Molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichtsbestimmung [2]. — Mit Hülfe der aus den Untersuchungen an Lösungen ermittelten Atomvolumina wurden für ungefähr 2000 flüssige Substanzen die Covolumina bestimmt, für Brom und Jod jedoch wurden die Zahlen 17,7 und 21,4 zu Grunde gelegt. Als Decrement des Benzolringes wurde 13,2 eingesetzt. In Bezug auf das Covolumen nimmt der Verfasser jetzt an, dafs es bei flüssigen (ungelösten) Stoffen keine ganz constante Gröfse sei, denn es schwanke bei den meisten, den „normalen“ Substanzen von 22 bis 28 um den „normalen“ Werth 25,9, bei einigen tertiären Aminen aber steigt das Covolumen gar bis auf 37,1, während bei anderen, wahrscheinlich associirten Substanzen die Covolumina umgekehrt beträchtlich zu klein ausfallen. Dennoch ist der Verfasser immer noch der Ansicht, dafs man aus der Dichte von flüssigen Substanzen ihr Molekulargewicht berechnen könne.

---

[1]) Ann. Chem. **290**, 93—122. — [2]) Ber. **29**, 1023—1029.

J. Traube. Lichtbrechung und Dichte [1]). Der Autor bezeichnet jetzt das, was man früher „wahres Molekularvolumen“ nannte, als „molekulares Kernvolumen“, das frühere „scheinbare Molekularvolumen“ aber als „molekulares Schwingungsvolumen“. Ganz Analoges bedeuten „Kernvolumen des Atoms“ und „Schwingungsvolumen des Atoms“. Die Gröſse $\Sigma n C$ ist die Differenz von molekularem Schwingungsvolumen und molekularem Covolumen, sie setzt sich aus den Atomvolumina C der einzelnen Elemente einer Verbindung und ihrer Atomzahl n zusammen. $\frac{\Sigma n C}{V_m}$ ist dann das Verhältniſs der Kernvolumina und Schwingungsvolumina der Atome zum Schwingungsvolumen des ganzen Moleküls. Diese Gröſse soll in einer einfachen Beziehung zu dem Verhältniſs v von molekularem Kernvolumen zu molekularem Schwingungsvolumen stehen. Der Ausdruck $\frac{\Sigma n C}{V_m} : \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$ (vergl. die Clausius-Mosotti'sche Theorie der Diëlektrica) ergiebt sich für mehrere organische Substanzen ohne Doppelbindungen zu 3,460 mit kleinen Abweichungen. Auch der Ausdruck $\frac{\Sigma n C}{V_m} : \mu - 1$ ist nahe constant, und zwar gleich 2,086. Für Substanzen mit Doppelbindungen sind aber diese „Constanten“ kleiner. Um Abweichungen — namentlich bezüglich des Sauerstoffes und der Ringschlieſsungen — zu beseitigen, müssen besondere Annahmen gemacht werden.

A. Bartoli [2]) bestimmte den Compressibilitätscoëfficienten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. — Im Jahre 1884 hat er in Verbindung mit Stracciati verschiedene physikalische Constanten für die Kohlenwasserstoffe aus pennsylvanischem Petroleum bestimmt. Die Compressibilitätscoëfficienten werden in folgender Tabelle zusammengefaſst:

	Siedepunkt	Dichte bei 0°	Compressibilitäts-coëfficient bei 23°
C_6H_{14} . . .	68°	0,6950	0,0001592
C_7H_{16} . . .	93°	0,7328	0,0001341
C_8H_{18} . . .	117°	0,7463	0,0001214
C_9H_{20} . . .	137°	0,7624	0,0001125
$C_{10}H_{22}$ . . .	160°	0,7711	0,0001054
$C_{11}H_{24}$ . . .	181°	0,7817	0,0000974
$C_{12}H_{26}$ . . .	199°	0,7915	0,0000917
$C_{13}H_{28}$ . . .	219°	0,8017	0,0000874
$C_{14}H_{30}$ . . .	238°	0,8130	0,0000827
$C_{15}H_{32}$ . . .	260°	0,8224	0,0000787
$C_{16}H_{34}$ . . .	280°	0,8287	0,0000754

[1]) Ber. 29, 2732—2742. — [2]) Gazz. chim. ital. 26, 466.

A. Borget[1]). Photographisches Registrirverfahren für die thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten. — Der Apparat besteht aus zwei Gewichtsthermometern, deren eines mit Quecksilber gefüllt ist und zur Bestimmung der Temperatur dient, das andere mit der zu untersuchenden Flüssigkeit beschickte giebt deren Ausdehnung an. Die beim Erhitzen beider Dilatometer ablaufenden Mengen Quecksilber resp. Wasser tropfen auf die Schalen zweier tarirter Wagen, die so aufgestellt sind, dafs ihre Balken senkrecht zu einander stehen. Beide Wagebalken tragen Spiegel, welche einen Lichtstrahl zweimal reflectiren und auf eine lichtempfindliche Platte werfen, ähnlich wie dies bei den akustischen Versuchen von Lissajous geschieht. Die beim Entwickeln der Platte entstehende Curve ist direct die der thermischen Dilatation, wie leicht geometrisch zu beweisen ist.

W. Spring[2]). Die Durchsichtigkeit der Lösungen farbloser Salze. — Die Frage, ob die als farblos geltenden Salze bei genügender Concentration und Schichtendicke nicht doch eine Färbung der Lösung veranlassen könnten, war bisher noch nicht untersucht worden. Spring führte diesbezügliche Versuche mit Hülfe von 26 m langen Röhren durch. Er fand, dafs die Salze des Lithiums, Natriums, Kaliums, Magnesiums, Calciums, Strontiums und Baryums absolut farblos sind, indem ihre Lösungen genau den charakteristischen blauen Farbenton des Wassers aufweisen. Die Verschiedenheiten in der Farbe des Meeres können also nicht auf die Abweichungen im Salzgehalte zurückgeführt werden. Anders verhält es sich aber mit der Durchsichtigkeit, d. h. der Durchlässigkeit für die Gesammtheit der Wellenlängen. Dieselbe wird gröfser, wenn der Salzgehalt geringer wird, jedoch nimmt sie nicht proportional der Concentrationsverminderung ab, sondern bleibt hinter dieser zurück. Die Verdünnung verursacht also eine Veränderung der Lösung, welche der Durchsichtigkeit entgegenwirkt. Spring macht auf den Parallelismus dieser Erscheinung mit dem Verhalten des elektrolytischen Widerstandes der Lösungen aufmerksam, die Lichtabsorption scheint demnach wesentlich durch die freien Ionen bedingt zu sein und weniger durch die ungespaltenen Moleküle. Die dadurch geforderte Consequenz, dafs isotonische Lösungen auch dem Durchgang des Lichtes den gleichen Widerstand entgegensetzen, wurde von Spring in der That experimentell bestätigt. Interessant ist ferner ein Vergleich mit den Metallen. Letztere leiten die Elektricität 10- bis 12-

[1]) Compt. rend. 123, 745—746. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] 31, 640—654.

millionen mal besser als Salzlösungen. In einer ebenso viele Male dünneren Schicht lassen die Metalle nach den Beobachtungen von Quincke und Anderen auch Lichtstrahlen durch, so dafs das Verhältnifs zwischen Leitfähigkeit und Durchlässigkeit für Licht auch hier nahe das gleiche zu sein scheint. Einen weiteren Gesichtspunkt bildet die Frage, ob umgekehrt durch Belichtung auch die Ionisation und Leitfähigkeit eines Elektrolyten befördert werden wird, wie dies ja für Selen thatsächlich beobachtet worden ist. Ein näheres Eingehen auf die Einzelheiten der Versuchsanordnungen würde zu weit führen. Es sei nur bemerkt, dafs besonderer Werth auch auf die Reinheit der Salze gelegt wurde. Die Länge der untersuchten Schichten betrug 26 m, diese grofsen Dimensionen machten die Lichtabsorption so erheblich grofs, dafs die Beobachtungen recht genaue wurden.

M. Cinelli. Ueber das Dichtemaximum einiger wässeriger Lösungen und die Einwirkung des gelösten Stoffes auf die Eigenschaften des Lösungsmittels [1]). — Die Temperatur des Dichtemaximums wurde bei einigen verdünnten Lösungen nach der von Depretz und de Coppet angegebenen Methode bestimmt. Es ergab sich, dafs bei Ammoniumchlorid und Weinsäure, deren Lösung unter Volumenzunahme erfolgt, die Temperatur des Maximums niedriger, bei Aethyl- und anscheinend auch bei Methylalkohol hingegen, die sich unter Contraction lösen, die Temperatur höher liegt als beim reinen Wasser. Cinelli folgert daraus, dafs die Eigenschaften der Lösungen zum Theil aus einer Modification des Lösungsmittels durch den gelösten Stoff erklärt werden müssen und dafs sie nicht, wie dies Tammann behauptet, vollständig aus der Aenderung des osmotischen Druckes abgeleitet werden können. Sieht man nämlich eine Lösung gleichsam als unter erhöhtem Drucke stehendes reines Lösungsmittel an, so würde eine Contraction bei der Auflösung immer eine Erniedrigung der Temperatur für das Dichtemaximum zur Folge haben müssen.

G. Tammann [2]). Ueber die Aenderung des Volumens bei der Bildung von Lösungen. — Die bei der Auflösung eines Stoffes eintretende Volumenänderung besteht aus drei Factoren. Sowohl Lösungsmittel wie gelöste Substanz müssen von dem ihnen eigenen inneren Drucke auf den in der Lösung herrschenden gebracht werden und ändern dabei ihr Volumen, ferner behält das Summationsgesetz der Volumina, das von Dalton für Gase bei niederen

[1]) Nuov. Cim. [4] 3, 141—151; Ref. Ann. Phys. Beibl. 20, 671—672. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 529—536.

Drucken aufgestellt wurde, für diese bei höheren Drucken und um so mehr für Flüssigkeiten nicht seine Gültigkeit. Die Aenderung des inneren Druckes, welchen das Lösungsmittel erfährt und mithin seine Volumenänderung ist aus den Wärmeausdehnungen der Lösungen zu berechnen, die beiden anderen Factoren sind jedoch völlig unbekannt. Es ist daher nicht zulässig, aus dem Vorzeichen des einen Gliedes, der Volumenänderung des Lösungsmittels oder mittelbar aus der Wärmeausdehnung der Lösung Schlüsse auf das Vorzeichen der Gesammtvolumenänderung zu machen, wie dies von Cinelli[1]) geschehen ist. Eine eingehende Wiedergabe der mathematischen Entwickelungen, durch die Tammann seinen Einspruch gegen Cinelli's Berechnungen begründet, ist in Kürze nicht möglich.

H. Schiff und U. Mousacchi[2]). Ueber Lösungsausdehnung bei Ammoniaksalzen und Natriumhyposulfit. — Während im Allgemeinen die Auflösung von Salzen in Wasser mit einer Volumencontraction verbunden ist, zeigen zwei Classen von Salzen im Gegentheil Volumenvermehrungen. Die eine Gruppe bilden die stark krystallwasserhaltigen Salze, als deren Typus das Natriumhyposulfit untersucht wurde. Dieses löst sich bis zu 40 Proc. mit Volumencontraction, darüber mit Volumenvermehrung. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich darin, dafs von einer gewissen Concentration ab das Krystallwasser unter Volumenvermehrung in Lösungswasser übergeht und so das Volumen der Lösung mehr vergröfsert, als dieses durch die Contraction beim Auflösen des Salzes vermindert wird. Bei den wasserfreien Ammoniaksalzen kann die Dilatation nicht in dieser Weise erklärt werden. Der naheliegenden Idee, dieselbe mit dem elektrolytischen Zerfall in Ionen in Verbindung zu bringen, widerspricht erstens die Thatsache, dafs die procentische Ausdehnung mit der Concentration zunimmt, und dafs ferner bei Auflösung in gleichionigen Salzlösungen weit stärkere Dilatationen beobachtet werden, als im reinen Wasser. Wahrscheinlich wird die Erklärung in dem auch anderweitig schon nachgewiesenen hydrolytischen Zerfall in Ammoniak und Säure zu suchen sein. Jedenfalls ist aber das Problem, die Volumenänderung zu berechnen, hier sehr complicirt, indem dazu erst nachgewiesen werden mufste, ob und in welcher Weise die Dissociationsproducte der Ammoniaksalze mit dem noch unzersetzten Salze und unter welchen Volumenverhältnissen die einzelnen

---

[1]) Nuov. Cim. [3] 4, 141. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 277—296.

Verbindungen wieder mit dem Lösungsmittel verbunden sind, um als algebraische Summen die Lösungsausdehnung zu bewirken.

Weifs [1]). Ueber die Volumendifferenz und die Benutzung derselben zur Einstellung von Flüssigkeiten auf ein bestimmtes specifisches Gewicht. — Unter Volumendifferenz versteht Weifs die Differenz der Cubikcentimeter von 100 g Wasser und 100 g der Lösung. Er hat diese Volumendifferenzen für Dichten der Lösungen von 0,7 bis 1,31 steigend um 0,01 in einer Tabelle angegeben. Unter der Voraussetzung nun, dafs bei der Auflösung keine Contraction eintritt, kann man mit Hülfe der Tabelle leicht das anzuwendende Volumen Wasser (nämlich 100 ccm — Volumendifferenz) berechnen, und da die Volumendifferenz $= p_1\left(1 - \frac{1}{s_1}\right)$, wo p_1 den Procentgehalt an Salz, s_1 dessen specifisches Gewicht bezeichnet, auch die anzuwendende Salzmenge. Dafs keine Contraction eintritt, ist freilich Bedingung, und hierüber müssen immer erst einige besondere Versuche Aufschlufs geben. Weifs giebt auch an, wie sich die Handhabung seiner Tabelle gestaltet, wenn eine gegebene Lösung auf ein bestimmtes specifisches Gewicht verdünnt werden soll.

S. G. Hedin [2]). Einige Bemerkungen zu Köppe's Abhandlung: Ueber eine Methode zur Bestimmung isosmotischer Concentrationen. — Von Hedin [3]) und Köppe [4]) war gleichzeitig nachgewiesen, dafs gewisse Salzlösungen die Volumina der Blutkörperchen verändern und dafs isosmotische Lösungen dies im gleichen Mafse thun. Köppe hatte weiterhin den Einflufs einer Anzahl von Lösungsgemischen untersucht, und war aus der beobachteten Aenderung der Blutkörperchenvolumina umgekehrt zu dem Resultat gekommen, dafs der osmotische Druck in einem Gemisch zweier isosmotischer Lösungen gleich der Summe der beiden Partialdrucke ist. Nach Arrhenius findet diese gegenseitige Nichtbeeinflussung der beiden gelösten Stoffe aber nur in speciellen Fällen statt, und die Köppe'schen Versuche können daher nicht richtig sein, wenn die Arrhenius'sche Theorie als gültig anerkannt wird. Hedin weist nun nach, dafs aus den Köppe'schen Versuchen erstens das von ihm abgeleitete Resultat gar nicht mit Nothwendigkeit hervorgeht, weil er Lösungen für isosmotisch gehalten hat, welche dies gar nicht sind, und dafs seine Versuche zweitens deshalb keine Beweis-

---

[1]) Apoth.-Ztg. 11, 694—696; Ref. Chem. Centr. 67, II, 818—820. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 272—276. — [3]) Skand. Arch. f. Physiol. 5, 207. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 16, 261.

kraft haben, weil er Salze angewendet hat, die das Bluteiweifs coaguliren und die Methode deshalb unsicher machen.

J. H. Poynting[1]). Ueber den osmotischen Druck. — Poynting versucht nachzuweisen, dafs der osmotische Druck nicht begründet ist in dem Druck der gelösten Moleküle auf die Gefäfswände, also einem Bestreben derselben die Lösung zu verlassen, sondern vielmehr in einer Anziehung zwischen Wasser- und Salzmolekülen. Er stellt die Hypothese auf, dafs die Moleküle einer Flüssigkeit zu gröfseren Complexen zusammengeballt sind, von denen sich einige in Folge ihrer kinetischen Energie zeitweise loslösen. Die Salzmoleküle bilden in der Lösung Centren für gröfsere oder fester vereinigte Gruppen und vermindern den Dampfdruck der Lösung, indem sie die Beweglichkeit der Einzelmoleküle hemmen. Die Vorgänge, die sich an einer zwischen Lösung und Lösungsmittel eingeschalteten halbdurchlässigen Wand abspielen, stellt Poynting folgendermafsen dar. Auf beiden Seiten der Wand werden Wassermoleküle von derselben absorbirt, und zwar proportional der Menge der vorhandenen freien Moleküle. Auf der Seite der Lösung werden also weniger in der Wand aufgenommen, und folglich werden durch die Wand Wassermoleküle aus dem reinen Lösungsmittel her in die Lösung übertreten, bis die hierdurch bedingte Druckvermehrung die Beweglichkeit der Wassermoleküle in der Lösung ebenso grofs werden läfst, wie im reinen Wasser. Die Erniedrigung des Schmelzpunktes wird in ähnlicher Weise gedeutet. Die Beweglichkeit der Wassermoleküle in Wasser und Eis ist bei 0° dieselbe, durch Salzzusatz wird sie im Wasser erniedrigt, und damit das Eis im Gleichgewicht neben diesem bestehen kann, mufs auch in ihm durch Temperaturerniedrigung die Beweglichkeit um einen entsprechenden Betrag herabgesetzt werden. Betreffend der Einzelheiten der mathematischen Ableitung der Formeln sei auf die Abhandlung selbst verwiesen. Ein näheres Eingehen scheint hier unnöthig, da die Idee, den osmotischen Druck auf diese Weise zu „erklären", erstens nicht neu, zweitens nicht einwandsfrei ist — und drittens keinerlei Fortschritt in der Theorie der Lösungen enthält, sondern dieselbe nur um eine unbeweisbare Hypothese vermehrt.

A. A. Jakowkin. Ueber die Beziehungen zwischen den Gesetzen der activen Massen und des osmotischen Druckes[2]). — Der Inhalt der Abhandlung läfst sich nicht wohl im kurzen Aus-

---

[1]) Phil. Mag. [5] 42, 289—300. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 321—327.

zuge wiedergeben, weshalb auf das Original verwiesen werden mufs. Der Autor gelangt zu dem Schlusse, dafs die van't Hoff'schen Gesetze und das Henry'sche Gesetz sich aus dem Gesetz der activen Masse ableiten lasse.

W. C. Roberts-Austen[1]). Ueber die Diffusion der Metalle. — Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dafs auf den Boden einer cylindrischen Röhre das diffundirende Metall gebracht und darüber das die Lösung bildende Metall in geschmolzenem Zustande gegossen wurde. Das Versuchsrohr wurde mehrere Tage über den Schmelzpunkt des Lösungsmetalles erwärmt. Die darauf erstarrte Metallmasse wurde in verschiedene Sectionen zertheilt und jede derselben auf ihren Gehalt an diffundirendem Metall untersucht. Es ergaben sich — bezogen auf Quadratcentimeter und Tage — folgende Werthe für die Constante k des Fick'schen Gesetzes:

Gold in Blei	3,19	bei	500°
„ in Wismuth	4,52	„	500°
„ in Zinn	4,65	„	500°
Silber in Zinn	4,14	„	500°
Blei in Zinn	3,18	„	500°
Rhodium in Blei	3,04	„	500°
Platin in Blei	1,69	„	490°
Gold in Blei	3,03	„	490°
Gold in Quecksilber	0,71	„	11°.

Zum Vergleich sei erwähnt, dafs k für Chlorkalium in Wasser bei 18° den Werth 1,04 hat. Zwischen den Diffusionscoëfficienten und dem molekularen Bau der Metalle bestehen zweifellos Beziehungen. Roberts-Austen schliefst aus dem kleinen Werthe des k für Platin, dafs dieses besonders complexe Moleküle bildet. Auch die Diffusion in feste Metalle wurde untersucht, indem statt des geschmolzenen Lösungsmetalles Cylinder desselben im festen Zustande benutzt wurden. Die Diffusion ist bei den hier nothwendigen niederen Temperaturen viel geringer, wie folgende Werthe zeigen:

Gold in flüssigem Blei bei	550°	3,19
„ „ festem „ „	251°	0,03
	200°	0,007
	165°	0,004
	100°	0,00002.

Eine merkbare Diffusion ist aber jedenfalls doch vorhanden.

W. J. Humphreys[2]). Lösung und Diffusion einiger Metalle in Quecksilber. — Die Diffusionsversuche wurden in der gewöhn-

[1]) Phil. Mag. (5) **41**, 524—528; Lond. R. Soc. Proc. **59**, 281—285. — [2]) Chem. Soc. J. **63**, 245—253.

lichen Weise angestellt. Auf eine Quecksilbersäule wurde eine amalgamirte Platte des zu untersuchenden Metalles aufgesetzt, und nach Ablauf einer gewissen Zeit wurde durch seitliche Ansatzrohre das Quecksilber in vier verschiedenen Theilen abgelassen, die dann einzeln auf ihren Gehalt an diffundirendem Metall geprüft wurden. Zur Untersuchung gelangten Blei, Zinn, Wismuth, Zink, Kupfer und Silber. Zwar macht Humphreys keinen Versuch, an den gewonnenen Zahlen die bekannte Diffusionsgleichung zu prüfen, doch versichert er, dafs die Diffusion hier nicht wesentlich anders verläuft, als im Falle nicht metallischer Substanzen. Als auffallend hebt er die grofse Diffusionsgeschwindigkeit von Kupfer und Silber hervor. Letzteres durchdringt das Quecksilber z. B. etwa 600 mal so schnell als Zink. Die naheliegende Vermuthung, dafs sich vielleicht in diesen beiden Fällen ein Amalgam von höherem specifischen Gewicht als Quecksilber bilden und die Diffusion somit durch eine reine Schwerewirkung unterstützt werden könnte, widerlegt er durch den directen Versuch, indem statt der Silberplatte eine Amalgamschicht auf das Quecksilber gebracht wurde. Die Diffusionsverhältnisse blieben auch dann die gleichen. Kupfer und Silber lösen sich nur in sehr geringem Mafse in Quecksilber (etwa 0,003 und 0,05 Proc.) bei 27°. Bei höheren Temperaturen lösen sich gröfsere Mengen, die aber beim Abkühlen wieder auskrystallisiren. (Ob als reines Metall oder als ein Amalgam, wurde nicht festgestellt.)

Wildor D. Bancroft[1]. Ueber Auflösen und Schmelzen. — Bancroft will der Annahme entgegentreten, dafs der kryohydratische Punkt der Schnittpunkt zweier Schmelzpunktscurven sei, z. B. derjenigen des Eises in Lösungen von Chlorkalium in Wasser und derjenigen des Chlorkaliums in Lösungen von Wasser in Chlorkalium. Letztere Curve mufs nach seiner Ansicht als Löslichkeitscurve aufgefafst werden. Den Unterschied zwischen Löslichkeits- und Schmelzcurven sucht er am Beispiel der Naphtalin-Wassergemische darzulegen. Unterhalb 74° ist festes Naphtalin mit Wasser im Gleichgewicht auf der Lösungscurve, oberhalb 74° aber bezeichnet er die Curve als Schmelzcurve, indem auf derselben festes Naphtalin mit Lösungen von Wasser im geschmolzenen Naphtalin im Gleichgewicht stehen. Beide Curven gehen bei 74° mit einem Knick in einander über. [Der in diesem Falle vom gewöhnlichen Bilde etwas abweichende Verlauf der Curven findet seine Erklärung einfach darin, dafs Naphtalin in Wasser gar nicht, Wasser dagegen

[1]) Journ. Phys. Chem. 1, 137—148; Ref. Chem. Centr. 68, I, 152.

in geschmolzenem Naphtalin spurenweise löslich ist. Ein eigentlicher kryohydratischer Punkt ist deshalb wahrscheinlich nicht vorhanden, jedenfalls ist der Punkt bei 74° kein solcher. D. Ref.] Zwei Flüssigkeiten, die sich in allen Verhältnissen mischen, sollen nach Bancroft's Ansicht trotzdem bestimmte Löslichkeiten besitzen, nur kommen dieselben niemals in Frage, weil ein Gemisch, welches für die eine Löslichkeit übersättigt wäre, es für die andere noch nicht ist und so trotzdem existenzfähig bleibt. [Es ist dies ein geeigneter Beweis dafür, dafs Lösungsmittel und gelöste Substanz nur willkürliche Bezeichnungen sind und beide ihre Rolle ohne Weiteres vertauschen können. D. Ref.] Bancroft stellt zum Schlufs noch die Behauptung auf, dafs der Dampfdruck fester Körper in Lösungen unter Umständen gröfser sein könnte als im festen Zustande, ohne jedoch einen Beweis dafür zu erbringen.

J. M. van Bemmelen [1]). Die Absorption. Das Wasser in den Colloïden, besonders in dem Gel der Kieselsäure. — An die früheren Untersuchungen desselben Autors über die anorganischen, wasserhaltigen Colloïde (Hydrogele) schliefst sich diese sehr ausgedehnte Abhandlung an, deren Hauptziel darin besteht, die Isotherme von 15° des Systems: colloïdales Siliciumdioxyd, Wasser zu bestimmen. Die Resultate sind in einer Anzahl Curventafeln graphisch dargestellt und geben Aufschlufs über die Fähigkeit des Gels, Wasser zu binden unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Auf die Einzelheiten, sowie auf die allgemeineren daraus abgeleiteten — mehr oder weniger hypothetischen — Folgerungen kann hier jedoch nicht eingegangen werden.

E. Altschul [2]). Löslichkeitsbestimmungen von Salzen der Capronsäure und Oenanthylsäure. — Zur Untersuchung gelangten die Silber- und Calciumsalze der beiden Säuren innerhalb der Temperaturgrenzen von etwa 0° bis 80°. Aus den nach zwei verschiedenen Verfahren (Erwärmungs- und Abkühlungsmethode) gewonnenen Zahlen wurden mehrgliedrige Interpolationsformeln für die Löslichkeiten berechnet. Die Löslichkeit der beiden Silbersalze steigt nahezu linear mit der Temperatur an, die Löslichkeitscurven der Calciumsalze zeigen indessen bei etwa 40° deutlich ausgeprägte Minima, die Löslichkeit bei 0° ist etwa gleich der bei 80°, und zwar beim önanthylsauren Calcium um 10 Proc., beim capronsauren Calcium um etwa 30 Proc. gröfser als in der

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 13, 233—356. — [2]) Monatsh. Chem. 17, 567—577.

Nähe von 40°. Ob die Aenderung in der Lösungsfähigkeit der beiden Calciumsalze bei 40° mit der Bildung von Hydraten in der Lösung zusammenhängt, wurde nicht untersucht.

W. Spring und L. Romanoff[1]). Ueber die Löslichkeit von Blei und Wismuth in Zink. Nachweis einer kritischen Temperatur. — Manche Flüssigkeiten, z. B. Wasser und Aether, sind bei gewöhnlicher Temperatur nur in beschränkten Verhältnissen mit einander mischbar, andere dagegen in allen Proportionen. Aus den Untersuchungen von Alexejeff[2]) geht nun hervor, daſs bei nicht unbeschränkt mischbaren Flüssigkeiten die gegenseitige Löslichkeit mit der Temperatur steigt, bis über einer gewissen kritischen Grenze unbeschränkte Mischbarkeit eintritt. Bei der bisher stets beobachteten groſsen Analogie zwischen den Metalllegirungen und den Flüssigkeiten war es von Interesse, analogen Verhältnissen hierbei nachzuspüren. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Ein Gemisch von Zink und Blei resp. Wismuth wurde in einem Tiegel erhitzt, der zum Ablassen der oberen Schicht mit einer seitlichen Ausfluſsöffnung versehen war. Die Temperaturen lagen in den Grenzen von 268° (Schmelzpunkt des Wismuths) und 1000° (Siedepunkt des Zinks). Das Metallgemenge wurde gut umgerührt, darauf wurde einige Zeit das Absitzen der beiden Schichten abgewartet. Die Proben von der oberen Schicht wurden mittelst eines Metalllöffels abgenommen, ebenso die von der unteren, nachdem die obere Schicht durch die seitliche Oeffnung abgelassen war. Beide Proben wurden chemisch analysirt. Es ergab sich eine vollständige Analogie mit den entsprechenden Flüssigkeitsgemischen. Die Zusammensetzungen der beiden Schichten wurden in höheren Temperaturen einander immer ähnlicher. Von einer kritischen Temperatur ab sind die Metalle in allen Verhältnissen mischbar, und es bildet sich nur eine homogene Schicht. Die kritische Temperatur liegt für das Paar Wismuth-Zink zwischen 800° und 850°, für das Paar Blei-Zink etwas über 900°. Das wichtige Resultat dieser Arbeit ist, daſs es der Ansicht den Boden entzieht, welche die Metalllegirungen durchweg als chemische Verbindungen in bestimmten Massenverhältnissen auffaſste. Wenn solche Verbindungen auch bisweilen vorkommen können, so wird im Allgemeinen doch das Bild der gegenseitigen Löslichkeit geschmolzener Metalle den bekannten Verhältnissen bei den Flüssigkeiten entsprechen, die geschmolzenen Metalle sind also im physikalischen Sinne durchaus als Flüssigkeiten aufzufassen.

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **13**, 29—35. — [2]) Ann. Phys. **28**, 305.

C. Kellner[1]). Ueber die Absorption von Säure und Alkali aus den Lösungen durch Platinmohr. — Von F. Kohlrausch[2]) ist die Bemerkung gemacht, dafs die Leitfähigkeit sehr verdünnter Lösungen von Basen oder Säuren mit der Zeit stark abnimmt, wenn dieselben in Berührung mit platinirten Platinelektroden stehen. Werden die Lösungen dann abgegossen und durch reines Wasser ersetzt, so nimmt dessen Leitvermögen einige Zeit lang allmählich zu. Es scheint also hier eine Absorption der gelösten Säuren oder Basen durch die Platinelektroden vorzuliegen. Neutralsalze zeigten ähnliche Erscheinungen hingegen nicht. C. Kellner konnte diese Erfahrungen durch eine Reihe von Versuchen bestätigen. Er stellte ausdrücklich fest, dafs nicht etwa das Glas des Gefäfses die absorbirende Wirkung ausübte, sondern dafs diese allein dem Platinmohr zuzuschreiben war. In zwei Fällen (Weinsäure und Ammoniak) war die Aenderung der Leitfähigkeit so erheblich, dafs diese schliefslich bis auf diejenige des reinen Wassers herabsank. Da ferner die Wiederabgabe durch die Elektroden hier nur sehr gering war, schlofs Kellner, dafs die Gegenwart des Platinmohrs eine tiefergehende chemische Umsetzung verursacht.

R. F. d'Arcy[3]). Der Zustand des Natriumsulfates in seinen Lösungen. — Das genannte Salz zeigt insofern ein eigenthümliches Verhalten, als die Löslichkeit in Wasser mit der Temperatur bis 33 oder 34° ansteigt und dann wieder fällt. Es legt dies den Gedanken nahe, dafs unterhalb dieser Temperaturgrenze das Salz in einem anderen Zustande — etwa als Hydrat — in der Lösung existirt, als oberhalb derselben. Wenn dies der Fall wäre, so müfste diese Ungleichartigkeit auch in den physikalischen Eigenschaften der Lösung, z. B. in der Zähigkeit derselben, zum Ausdruck kommen. D'Arcy bestimmte nach der Ausflufsmethode die innere Reibung von Lösungen, die durch Auflösen des Dekahydrates $Na_2SO_4 + 10H_2O$ und von solchen, die durch Auflösen des reinen Salzes bei höheren Temperaturen hergestellt waren, in dem Temperaturintervalle von etwa 20 bis 40°. Es ergab sich, dafs die Zähigkeit regelmäfsig mit steigender Temperatur abnimmt und dafs die Temperatur von 33° durch keinerlei Sprung in dem Verhalten der inneren Reibung ausgezeichnet ist.

H. Le Chatelier[4]). Ueber einige Eigenthümlichkeiten der

[1]) Ann. Phys. 57, 79—90. — [2]) Daselbst 26, 171 u. 220 (1885). — [3]) Chem. Soc. J. 69, 993—1001. — [4]) Compt. rend. 123, 593—595; Zeitschr. physik. Chem. 21, 557—560.

Löslichkeitscurven. — Le Chatelier hatte früher eine Beziehung zwischen Salzgehalt und Temperatur aufgestellt, welche die Löslichkeitscurven gut wiedergiebt. In den Fällen jedoch zeigten die letzteren ein durch die Formel unerklärtes Verhalten, wo die entstehende Lösung eine bestimmt definirte chemische Verbindung ist. Er giebt in der vorliegenden Abhandlung eine theoretische Begründung dieser scheinbaren Unregelmäfsigkeit, wodurch dieselbe erklärt und als nothwendig erwiesen wird.

Le Chatelier[1]) Ueber einige Löslichkeitsanomalien. — Früher[2]) hatte derselbe die Schmelzpunktscurven von Gemischen in folgende drei Gruppen ordnen können. 1. Beide Körper krystallisiren vollständig getrennt von einander. Die Curve besteht dann aus zwei Zweigen, die unter einem spitzen Winkel zusammenstofsen. 2. Die Körper bilden gewisse bestimmte Verbindungen mit einander (z. B. Hydrate). Jeder dieser Verbindungen entspricht ein besonderer Curvenzweig. 3. Die Körper bilden in allen Verhältnissen isomorphe Gemische. Die Curve besteht dann aus einem einzigen Zweige, welcher beide Schmelzpunkte der reinen Substanzen mit einander verbindet. Einen neuen Fall, der sich keiner der erwähnten Kategorien unterordnet, lernte Le Chatelier in dem der Mischungen der Alkalisulfate mit den Sulfaten der alkalischen Erden und der Metalle kennen. Werden zum Natriumsulfat z. B. wachsende Mengen Calciumsulfat zugesetzt, so steigt der Schmelzpunkt zunächst an (in anderen Fällen ist wenigstens seine Abnahme eine sehr geringe). Bei weiterem Zusatz zeigt die Curve normalen Verlauf. Es liegt also hier ein Fall der übrigens auch anderweitig schon beobachteten partiellen Isomorphie vor. Le Chatelier erklärt dieselbe durch die Annahme, dafs das Natriumsulfat mit einigen seiner Doppelsalze isomorphe Verbindungen bildet. Das Vorhandensein isomorpher Krystalle beim Erstarrungsprocefs der den ersten Curvenstücken angehörenden Gemische geht nach Ansicht Le Chatelier's auch daraus hervor, dafs diese Gemische zu klaren, durchsichtigen Massen erstarren, während das Ausfallen ungleichartiger Krystalle sich durch plötzliches Trübewerden der erstarrenden Theile zu kennzeichnen pflegt.

E. v. Stackelberg[3]). Ueber die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck. — Aus thermodynamischen Betrachtungen, die in Kürze nicht wiederzugeben sind, leitet v. Stackelberg das

---

[1]) Compt. rend. 123, 746—749. — [2]) Daselbst 118, 350, 415, 638, 709, 800.
[3]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 337—358.

Resultat ab, dafs diejenigen Salze eine vergröfserte Löslichkeit bei höheren Drucken besitzen müssen, die sich unter Volumencontraction, und umgekehrt diejenigen eine geringere Löslichkeit, die sich unter Dilatation lösen. Auch eine zahlenmäfsige Berechnung der Löslichkeitsänderungen liefs sich für einige Fälle auf Grund der entwickelten Formeln durchführen. Die experimentelle Untersuchung wurde in folgender Weise ausgeführt. In den Druckcylinder einer Cailletet'schen Pumpe wurde entweder eine ungesättigte Lösung in Verbindung mit überschüssigem Salz oder aber eine übersättigte Lösung eingebracht, so dafs der Gleichgewichtszustand immer von beiden Seiten erreicht wurde. Ein Mantelraum umgab das Reactionsgefäfs und bewirkte Constanthaltung der Temperatur. Sehr wichtig war es ferner, die Mischung von Lösung und Salz fortwährend durchzurühren. Es wurde dies durch einen elektromagnetisch bewegten Nickelrührer bewerkstelligt. Nachdem das Gleichgewicht erreicht war und die schwebenden Krystalle sich abgesetzt hatten, wurde schnell der normale Druck im Gefäfs wiederhergestellt und nach Oeffnen desselben eine Probe der Lösung entnommen, in welcher der Salzgehalt gewichtsanalytisch bestimmt wurde. Es ergab sich durchweg, dafs die beobachteten Gehaltsänderungen dem Sinne nach mit den Forderungen der Theorie übereinstimmten, aber kleiner waren als die berechneten, was zum Theil in der Gröfse der bei der Schwierigkeit der Versuche entschuldbaren Messungsfehler, zum Theil in der Ungenauigkeit der zur Berechnung herangezogenen Constanten seinen Grund finden mag. Für Chlornatrium und Alaun, die sich unter Volumencontraction, sowie für Chlorammonium, das sich unter Dilatation löst, ergaben sich folgende Zahlen: in 1 g Lösung war gelöst:

	bei 0 Atm.	bei 400 Atm.	bei 500 Atm.
Chlornatrium	0,264 g	—	0,270 g
Alaun	0,115 „	0,142 g	—
Chlorammonium	0,272 „	—	0,258 „

St. Tolloczko[1]). Ueber Löslichkeitserniedrigung. — Eine neue Methode der Molekulargewichtsbestimmung gründet Tolloczko auf das Nernst'sche Gesetz der Löslichkeitserniedrigung. Letzteres lautet bekanntlich: die relative Löslichkeitserniedrigung, welche ein Lösungsmittel gegenüber einer zweiten Flüssigkeit durch Zusatz eines fremden Körpers erfährt, ist gleich dem Verhältnifs der Anzahl der gelösten Moleküle des fremden Körpers zur An-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 389—411.

zahl der Moleküle des Lösungsmittels. Als Flüssigkeitssystem wählte Tolloczko Aether und Wasser. Es hat dieses den Vorzug, dafs die meisten organischen Substanzen in Aether löslich, in Wasser dagegen unlöslich sind, und dafs dieselben in Aether selbst bis zu hohen Concentrationen normale Molekulargewichte besitzen. Das Princip der Methode besteht also darin, dafs Aether mit Wasser ins Lösungsgleichgewicht gebracht, dann die zu untersuchende Substanz dem Aether zugesetzt und die Verminderung der Löslichkeit des Aethers im Wasser beobachtet wird. Zur Ausführung der Versuche bediente Tolloczko sich eines mittelst Glasstopfen dicht verschliefsbaren Glaskölbchens mit langem, graduirtem Halse. Bis zu einer Marke wurde dasselbe mit destillirtem Wasser und darüber mit einer bestimmten Menge Aether gefüllt. Nach tüchtigem Umschütteln stellte sich der Trennungsmeniscus beider Flüssigkeiten scharf ein, zumal wenn einige Tropfen Quecksilber im Gefäfse waren und dadurch das Absetzen der Bläschen beschleunigt wurde. Nach Zusatz der zu untersuchenden Substanz wurde wiederum geschüttelt und die nunmehrige Einstellung der Trennungsfläche abgelesen. Besondere Sorgfalt mufste auf Constanz der Temperatur verwendet werden, da die Löslichkeit des Aethers in Wasser erheblich davon abhängig ist. Durch Arbeiten in einem grofsen Wasserbassin gelang es, Temperaturschwankungen von mehr als 0,1 Grad auszuschliefsen, was eine Sicherheit der Resultate bis auf etwa 5 Proc. garantirt. Voraussetzung bei der Untersuchung eines Stoffes nach dieser Methode ist, wie schon erwähnt wurde, seine Unlöslichkeit in Wasser. Wenn diese Bedingung nicht streng erfüllt wird, so ergeben sich daraus natürlich Messungsfehler, denn einmal gehen nicht alle zugesetzten Moleküle in den Aether über, und zweitens wird das Volumen des Wassers durch die Auflösung geändert. Im Allgemeinen betragen diese Abweichungen aber nicht mehr als 8 Proc., so dafs die Brauchbarkeit der Methode zur Molekulargewichtsbestimmung nicht erheblich beeinträchtigt wird. Die Beziehung zwischen der abgelesenen Volumenänderung der wässerigen Phase und dem gesuchten Molekulargewicht läfst sich freilich für jeden Apparat theoretisch berechnen, doch ist es vortheilhafter, die Constante einmal mit Hülfe einer Normalsubstanz empirisch zu bestimmen. Sehr wesentlich ist für das Gelingen der Messungen natürlich die Reinheit des Aethers. Derselbe wurde in bekannter Weise von Alkohol und Wasser befreit, sowie auch nach Ramsay und Shields mit Quecksilber ausgeschüttelt. Tolloczko bestimmte die Löslichkeit des Aethers in

Wasser bei verschiedenen Temperaturen und fand, dafs dieselbe eigenthümlicher Weise von dem Volumen der Aetherphase abhängig war, indem sie mit demselben gröfser wurde. Es schien hier auch ein Phänomen der Löslichkeitserniedrigung vorzuliegen, und Tolloczko berechnete, dafs eine Verunreinigung durch 1 Mol. einer in Wasser unlöslichen Substanz auf 958 Mol. Aether genügte, um diese Löslichkeitsanomalie zu erklären. Die Methode ist also andererseits als eine sehr empfindliche Reinheitsprobe zu empfehlen.

A. Ditte[1]). Löslichkeitsbeeinflussung der Haloïdsalze der Alkalien durch die entsprechenden freien Säuren. — Den früheren Studien[2]) über die Chloride und Nitrate schliefst Ditte einige Beobachtungen an den Fluoriden an. Das feste Fluorkalium tritt mit gasförmigem Fluorwasserstoff unter Entwickelung von 21,1 Cal. zu einer Doppelverbindung zusammen. In wässeriger Lösung dagegen ist der frei werdende Wärmeüberschufs viel kleiner, nämlich nur 0,3 Cal. Ditte folgert daraus, dafs die Doppelverbindung in wässeriger Lösung stark zerfallen ist. Werden in 1000 g Wasser steigende Mengen von Fluorwasserstoff gelöst, so nimmt die Löslichkeit des Fluorkaliums erst schnell, dann langsamer ab. Nach Ueberschreiten eines flachen Minimums steigt sie wieder an. Folgende Zahlen seien auszugsweise aus Ditte's Tabelle mitgetheilt:

g HFl in 1000 H_2O	g KFl in 1000 H_2O	g HFl in 1000 H_2O	g KFl in 1000 H_2O	g HFl in 1000 H_2O	g KFl in 1000 H_2O
0,0	963,0	92,5	298,6	206,8	383,7
12,1	720,4	113,6	295,7	437,1	638,3
60,5	303,5	159,8	333,7	1192,0	1695,0

Ganz ähnliche Verhältnisse beobachtet man beim Fluornatrium. Das Löslichkeitsminimum wird hier schon bei einem Säuregehalt von 45,8 g HFl erreicht und die entsprechende Menge NaFl beträgt 22,5 g. Da die Möglichkeit einer Bildung von Doppelsalzen mit den Säuren für beide Salze erwiesen ist, bietet die Erklärung des eigenthümlichen Curvenverlaufes keine Schwierigkeiten. Erst nimmt die Löslichkeit ab, weil der elektrolytische Zerfall des Salzes zurückgedrängt wird und nur wenig Doppelsalzmoleküle sich bilden, nachher überwiegt der die Löslichkeit steigernde Einflufs des letzteren Vorganges.

[1]) Compt. rend. **123**, 1281—1284. — [2]) Daselbst **89**, 576, 641; **91**, 986; **92**, 242.

J. Ball[1]). Ueber die Umstände, welche die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in verdünnten Säuren beeinflussen, mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses gelöster Metallsalze. — Ball fand, dafs reines Zink in Schwefelsäure sich schneller löst, wenn Sulfate von Kobalt, Mangan, Eisen, Kupfer, Nickel, in Salzsäure, wenn Chloride von Mangan, Blei, Zinn, Kupfer, Kobalt, Gold, Platin oder Nickel vorhanden sind. Magnesium- und Aluminiumsalze scheinen dagegen ohne Einflufs zu sein. Besonders stark wird die Lösungsgeschwindigkeit erhöht durch die ersten Spuren der zugesetzten Salze, die folgenden Mengen sind weniger wirksam. Ein Hinweis auf die nach dem heutigen Stande der elektrochemischen Theorien sehr einfache Erklärung der obigen Resultate wird leider nicht gegeben. Ball beabsichtigt, den Einflufs auch anderer Factoren auf die Lösungsgeschwindigkeit zu studiren, wie Temperatur, Druck, Oberflächenbeschaffenheit des Metalles, Gestalt der Gefäfse u. s. w.

Guglielmo[2]). Beschreibung eines einfachen Apparates zur Bestimmung des Molekulargewichtes in verdünnten Lösungen. — Die Methode des Verfahrens ist im Wesentlichen die schon von Regnault zum Zwecke der Dampfdruckmessungen angewendete sogenannte statische. Der Apparat ist demgemäfs im Princip auch derselbe, wie ihn vorher schon andere Experimentatoren, wie z. B. Tammann, benutzten. Wegen der ohne Figur nicht wiederzugebenden Einzelheiten der Construction sei auf die Originalarbeit verwiesen. Die Berechnung des Molekulargewichtes geschieht auf Grund der gemessenen Dampfdruckerniedrigung. In die dazu benutzte van't Hoff'sche Formel führt Guglielmo eine Anzahl Correctionen ein, welche die Beobachtungsfehler eliminiren sollen. Von letzteren werden besonders folgende berücksichtigt: 1. Dafs die in der Flüssigkeit gelöste Luft bei höheren Temperaturen frei wird und die Dampfspannung durch Addition ihres Partialdruckes zu grofs erscheinen läfst. 2. Dafs der Meniscus der das Manometer selbst füllenden Lösung sich aus verschiedenen Gründen nicht genau einstellt. 3. Dafs die Temperatur nicht leicht in der erforderlichen Weise constant gehalten werden kann. Die Formel wurde an einigen Beispielen geprüft. Zur Verwendung kamen Lösungen von Zucker, Glycerin und Mannit in Wasser. Die aus den Messungen berechneten Molekulargewichte stimmen gut mit den erwarteten Werthen überein.

---

[1]) Chem. News 74, 303. — [2]) Accad. dei Lincei, Rend. [5] 5, II, 395—403.

W. Bellati. Die Ideen von Bartolomeo Bizio über die Lösungen[1]). — Bizio hat schon in den Jahren 1845 und 1860 Ideen über die Natur der Lösungen entwickelt, die eine überraschende Aehnlichkeit mit der van't Hoff'schen Theorie haben.

E. Lenoble. Ueber die neue, von Étard vorgeschlagene Art, die Löslichkeitscurven von Salzen darzustellen[2]). — Étard hatte die von vornherein sehr unwahrscheinliche Behauptung aufgestellt, dafs die Löslichkeitscurven von Salzen gerade Linien würden, wenn man die Definition für „Löslichkeit" etwas abändert. Der Verfasser weist nun darauf hin, dafs diese Behauptung Étard's ganz und gar nicht begründet ist, dafs die erhaltenen Curven vielmehr sehr complicirt, vierten und höheren Grades sind.

H. Arctowski. Untersuchungen über die Löslichkeit beim Erstarrungspunkt der Lösungsmittel[3]). — Verfasser findet die selbstverständliche Thatsache, dafs ganz allgemein das Lösungsvermögen von Lösungsmitteln beim Erstarrungspunkte der letzteren keine Absonderheiten zeigt, vor allem auch nicht Null wird. Dieser Befund hat ihn merkwürdiger Weise überrascht. Bekanntlich ist der Erstarrungspunkt überhaupt kein ausgezeichneter Punkt einer Flüssigkeit.

G. Bredig. Ueber Wärmeleitung und Ionenbewegung[4]). — Von den Leitern erster Classe wissen wir, dafs ihr Leitvermögen für die Elektricität dem für die Wärme parallel läuft, ja dafs sogar Proportionalität zwischen diesen beiden Eigenschaften besteht. Der Verfasser macht nun darauf aufmerksam, dafs sich dieser Parallelismus augenscheinlich auch bei den Leitern zweiter Ordnung wiederfindet. Dies kann man folgern, wenn man die Ergebnisse der Dissertation Höfker's[5]): „Ueber die Wärmeleitung der Dämpfe von Aminbasen", mit denen einer früheren Arbeit Bredig's (1894) vergleicht. Die Sätze Höfker's lauten: 1. „Die mittlere Weglänge in Dämpfen metamerer Aminbasen bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur ist von der Lagerung der Atome abhängig." 2. „Die mittlere Weglänge metamerer Aminverbindungen ist um so gröfser, je mehr Alkyle mit dem Stickstoff verbunden sind; es hat deshalb eine tertiäre Base eine gröfsere Weglänge, als die entsprechende secundäre Base, und diese wiederum eine gröfsere als die entsprechende primäre Base."

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 20, 7 f. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 54—58. — [3]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 272—277. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 228—232. — [5]) Jena 1892.

3. „Vergleicht man die primären Basen unter einander, so zeigt sich mit zunehmender Gröfse des Alkyls eine Abnahme der mittleren Weglänge; der Betrag dieser Abnahme vermindert sich aber mit zunehmender Alkylgröfse mehr und mehr. Dasselbe findet sich bei der Vergleichung der secundären Basen unter einander.“ So weit das experimentelle Material Bredig's sehen läfst, kann man diese Sätze ohne Weiteres auf die Ionenbeweglichkeit übertragen; man hat nur immer zu setzen „Kationenbeweglichkeit“ für „mittlere Weglänge“.

M. Wildermann. Experimenteller Beweis der van't Hoff'schen Constante, des Arrhenius'schen Satzes, des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes, des Dalton'schen Gesetzes u. s. w. in sehr verdünnten Lösungen [1]). — Der Verfasser hat es unternommen, eine Reihe von Gesetzmäfsigkeiten, die für verdünnte Lösungen bekannt sind, mit Hülfe sehr genauer und sorgfältiger Gefrierpunktsbestimmungen und unter Anwendung eines in Milligrade getheilten Thermometers für sehr verdünnte Lösungen zu prüfen. Die Prüfung erstreckte sich auf: 1. die van't Hoff'sche Constante; 2. den Arrhenius'schen Satz; 3. das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz; 4. Dalton's Gesetz in Lösung; 5. den Einflufs von Nichtleitern auf den Dissociationsgrad; 6. den Rückgang der Ionisation in Folge des gemeinsamen Iones. Die über die vorstehenden sechs Punkte aufgestellten Gesetze fanden ihre uneingeschränkte Bestätigung.

G. Magnanini. Elektrolytische Dissociation und Farbe [2]). — Bei verschiedenen complexen Chromverbindungen, z. B. beim Kalium-, Natrium- und Ammoniumchromoxalat, zeigte es sich, dafs das Absorptionsvermögen unabhängig von der Concentration der Salzlösungen, also auch unabhängig vom Ionisationsgrade ist. Der Verfasser erblickt hierin keinen Widerspruch gegen die Ionentheorie, er schliefst vielmehr, dafs das gefärbte Molekül und das gefärbte Ion dasselbe Absorptionsvermögen haben.

G. Magnanini. Ueber die Hypothese der Farbe der Ionen [3]). — Der Verfasser fand zunächst die Versuche J. Wagner's mit Violursäure bestätigt (vergl. Zeitschr. physik. Chem. 12, 314). Weiter brachte er einige hübsche Beispiele zur Bestätigung der Annahme gefärbter Ionen. Isonitrosodiketohydrinden, eine äufserst schwache Säure ($K = 0,000000105$), ist in wässeriger Lösung gewöhnlicher Concentration rein gelb, in alkalischer Lösung roth, in äufserst

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 233—250. — [2]) Ref. Daselbst, S. 190. — [3]) Daselbst, S. 190.

verdünnter wässriger Lösung aber pomeranzenfarben, wie es die Theorie fordert. Der Verfasser war früher bekanntlich ein Gegner der Ionentheorie, seine eigenen Arbeiten aber haben ihn von der Zweckmäfsigkeit dieser Theorie überzeugt.

E. Bouty. Ueber verdünnte Lösungen und den osmotischen Druck [1]). — Der Verfasser leitet zunächst unter der Voraussetzung, dafs eine sehr stark verdünnte Lösung bei Zusatz weiterer Mengen Lösungsmittel keine Wärme entwickelt, einige Gesetze der Theorie des osmotischen Druckes und der Thermodynamik gelöster Körper auf energetischem Wege ab. Das Lösungsmittel spielt die Rolle eines leeren Raumes, in dem der gelöste Körper sich ohne Temperaturänderung ausbreitet. Die freie Oberfläche des Lösungsmittels verhält sich gegen gelöste, nicht flüchtige Substanzen wie die Gefäfswand auf ein eingeschlossenes Gas. Während der Gasdruck auf die kinetische Energie der bewegten Gasmoleküle zurückzuführen ist, soll dagegen der osmotische Druck auf der Anziehung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz beruhen (?).

Carey Lea. Ueber die Beziehung der Farben von Atom, Ion und Molekül [2]). — Für den Satz: „Wenn stark gefärbte, unorganische Substanzen aus farblosen Ionen aufgebaut sind, verschwindet die Farbe vollkommen, sobald die Substanzen in Lösung gebracht werden können", bringt der Autor zunächst eine Anzahl von Beispielen, die aber gröfstentheils falsch gewählt sind, indem die entstehenden Lösungen ganz andere Ionen enthalten, als der Autor voraussetzt (Quecksilberjodid in Jodkalium, Silberarsenit in Ammoniak, Cuprosulfid in Ammoniak, Zinnsulfid in Pottasche u. s. w.). Auch die dann folgenden Betrachtungen des Autors über die „Vereinigung von gefärbten und ungefärbten Ionen" enthalten zahlreiche Irrthümer bezüglich der in den Lösungen vorhandenen Ionen. Er schliefst z. B. aus der Existenz des gelben, rothen und schwarzen Phosphors, dafs dasselbe Molekül ganz verschiedene Farbe zeigen könne, wozu zu bemerken ist, dafs diese verschiedenen Phosphorarten gerade so wenig dieselben Moleküle besitzen, wie Sauerstoff und Ozon. — Bezüglich der dann folgenden Einwendungen gegen die „Theorie der Säureindicatoren" mag auf das Referat Ostwald's in der Zeitschr. f. phys. Chem. (21, 318) verwiesen werden. — In seinen weiteren Erörterungen über die Ionen-

[1]) Ref. Ann. Phys. Beibl. 20, 95—99. — [2]) Chem. News 73, 260—262 and 271—272; Sill. Americ. J. of Sc. [4] 1, 405—416; Zeitschr. anorgan. Chem. 12, 340—352.

theorie meint der Verfasser, dafs nach dieser Theorie eine verdünnte Lösung von Eisenchlorür durch Zusatz überschüssiger, verdünnter Salzsäure ohne Weiteres in Eisenchlorid übergehen müfste, „die Ferroionen werden in Gegenwart von mehr als genug Chlorionen sein, um, *wenn sie frei wären*, wenigstens einen Theil der Ferroionen zu bewegen, dafs sie noch eine Valenz aufnehmen und zu Ferriionen werden.“ Leider giebt der Autor nicht an, *woher* die Ferroionen die erforderlichen „Valenzen“ nehmen sollen. Diese Auslassung ist aber doch von Wichtigkeit hinsichtlich der *Bewerthung* der Einwendungen, die dieser Autor gegen die Theorie der freien Ionen zu machen pflegt.

C. Cattaneo[1]) bestimmte bei seinen Studien über den Einflufs des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Ionen die Ueberführungszahlen für das Chlor in Lösungen von Chlornatrium und Chlorammonium in Wasser und in Glycerin. — Die gefundenen Daten sind für das Chlor des Chlornatriums 0,66 in wässriger und 0,64 in Glycerinlösung, für das des Chlorammoniums 0,51 in wässriger und 0,57 in Glycerinlösung. Die Unterschiede für die beiden Lösungsmittel sind so gering, dafs man schliefsen mufs, das Lösungsmittel habe überhaupt keinen Einflufs auf die Ueberführung und mithin auch auf die Geschwindigkeit der Ionen, oder dieser Einflufs sei nur so gering, dafs er durch die Beobachtungsfehler verdeckt werde. Diese letztere Annahme erscheint als die wahrscheinlichere.

L. Kahlenberg und R. H. True. Ueber die Giftwirkung gelöster Salze und ihre elektrolytische Dissociation[2]). — Die giftige Wirkung einer Salzsäurelösung und die Unschädlichkeit einer Kochsalzlösung wird auf das Wasserstoffion der ersteren, welches die elektrolytische Dissociationstheorie darin annimmt, zurückgeführt. Dann müssen aber Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure gleich giftig wirken, wenn ihre Lösungen die gleiche Anzahl Wasserstoffionen enthalten, welches der Fall ist, wenn je 1 g Mol. dieser Substanzen, z. B. auf 6400 Liter Wasser kommt. Thatsächlich tritt in dieser Verdünnung eine Giftwirkung, — das Sistiren jeder weiteren Verlängerung der Wurzelfasern von Lupinenkeimlingen — für alle drei Säuren sofort und gleichzeitig ein. Eine grofse Zahl anderer Säuren und Salze, in gleicher Art untersucht, ergaben im Grofsen und Ganzen immer dasselbe Resultat, dafs die Giftwirkung Eigenschaft bestimmter Ionen ist. Die Verfasser

[1]) Accad. dei Lincei, Rend. 5, II, 207—214. — [2]) Ref. Chemikerzeit. 20, 315.

versprechen sich von den Ergebnissen ihrer Forschungen grofse Vortheile für die wissenschaftliche Behandlung der Antisepsis.

A. Spurunski verfolgte die mit der Zeit eintretenden Veränderungen der Eigenschaften von Rhodanchromlösungen [1]). — Aus den frisch bereiteten, dunkelrothen Lösungen läfst sich weder das Chrom noch das Rhodan durch die gewöhnlichen Fällungsmittel ausscheiden. Die Vermuthung, dafs der gelöste Körper kein Salz im gewöhnlichen Sinne sei, wurde durch Bestimmung der Gefrierpunkte, die sehr nahe normal — der Formel $Cr(CNS)_3$ entsprechend — gefunden wurden, bestätigt, sowie durch die aufserordentlich geringe elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösung. Dieselben Bestimmungen für die Lösungen der Doppelsalze: $Cr(CNS)_3$ 3. RCNS, führten zum Schlufs, dafs in diesen Lösungen das Chrom in einer complexen Gruppe vorhanden ist. Wie das einfache Rhodanid, so erleiden auch diese Salze in wässriger Lösung langsame hydrolytische Spaltung, wobei die gewöhnliche grüne Farbe und Reactionsfähigkeit des Chroms wieder auftreten und die Werthe der Depression und Leitfähigkeit gröfser werden, und zwar besonders schnell unter dem Einflufs des Lichtes. Der Verfasser weist auch auf die beträchtliche Löslichkeit des Chromrhodans in organischen Lösungsmitteln hin.

S. Tanatar sucht „die Entstehungsweise der natürlichen Soda“ [2]) aufzuklären, indem er die Bedingungen feststellt, unter denen aus schwefelsaurem Natron, Kalk und Kohlensäure Gyps und Soda gebildet werden können. Dafs sich in der That doppelkohlensaures Natron bei Gegenwart der ersteren in der Lösung bildet, beweist er durch Aufnahme der gesättigten Lösungen, aus denen sich dann mehr als 0,9 g $CaCO_3$ ausscheidet, das heifst, mehr als der Löslichkeit des Calciumbicarbonats entspricht. Das Vorkommen von Gyps mit Kalkeinschlüssen in der Nähe der natürlich gebildeten Soda weist auf eine derartige Bildungsweise hin.

P. Melikoff veröffentlichte gleichzeitig eine Untersuchung über denselben Gegenstand [3]), in der er im Anschlufs an die Versuche von Van der Bemmelen [4]) den Einflufs, den colloïdale Körper auf den Verlauf derartiger Reactionen haben können, hervorhebt. Die Versuche, die diese Auffassung erhärten sollen, wurden in der Weise ausgeführt, dafs gallertige Thonerde mit Lösungen von

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 28 [I], 329—335. — [2]) Daselbst, S. 376—384. — [3]) Daselbst, S. 307—311. — [4]) Landw. Versuchsstation, 35, 69.

kohlensaurem Ammon und Chlornatrium unter Durchleiten von Kohlensäure stehen gelassen wurden. Im Filtrat wurde dann, besonders in den letzten Antheilen, doppelkohlensaures Natron nachgewiesen.

A. Stschukareff[1]) hat für die „Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln" eine Formel $\frac{(a-C)A}{(b-A)C} = \frac{k'}{k}$ abgeleitet, die auf der Voraussetzung beruht, dafs die Concentration C in dem einen Lösungsmittel in der Zeiteinheit um so mehr zunimmt, je gröfser der an der vollständigen Sättigung fehlende Betrag $a - C$ und je gröfser die Concentration A in der anderen Flüssigkeit ist. b ist die Sättigungconcentration des festen Stoffes in dieser; k und k' sind die Constanten der beiden Geschwindigkeitsgleichungen. Die Formel wird an Versuchen von Jakowkin und Anderen geprüft und aus zwei Concentrationsverhältnissen C und A, C' und A' die eine der Sättigungsconcentrationen b berechnet. Diese Gröfse wurde im Fall, wo der sich vertheilende Stoff mit dem einen der Lösungsmittel in allen Verhältnissen mischbar war, nicht $= \infty$, sondern gleich dem Volumgewicht dieses Stoffes gefunden. Auf den Satz von der Constanz der Theilungscoëfficienten $\frac{C}{A} = const.$ führt die Formel nur bei $k = k'$ und bei sehr kleinen Beträgen von A und C.

A. Jakowkin[2]) wandte sich gegen die Formel von Stschukareff, da sie den thermodynamisch abgeleiteten Beziehungen widerspricht, und die Abhängigkeit von dem Molekulargewicht des gelösten Stoffes in den Lösungsmitteln nicht enthält. Er wies darauf hin, dafs in den Geschwindigkeitsgleichungen nicht die Sättigung, sondern die Concentrationen beim Vertheilungsgleichgewicht als Grenzen, denen der Procefs zustrebt, einzuführen wären.

Furbaba führte eine Reihe ebulliometrischer Messungen[3]) an Lösungen von Citronen-, Wein- und Bernsteinsäure in wässriger Ameisensäure aus. Die Zusammensetzung der letzteren entsprach dem bei 107,2° constant siedenden Gemisch von 77,8 Proc. Säuregehalt. Ihre Verdampfungswärme wurde aus den beobachteten Siedepunktserhöhungen nach der van't Hoff'schen Gleichung, deren Gültigkeit auch für den vorliegenden Fall eines nicht ein-

---

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 28 [I], 604—614. — [2]) Daselbst, S. 828—829. — [3]) Ber. d. phys.-chem. Ges. Charkow, 1895 [II], Nr. 6.

heitlichen Lösungsmittels bestehen mufs, berechnet. Der erhaltene Werth 237 Cal. weicht stark von dem aus der Mischungsformel folgenden 199 Cal. ab. Aufser den quantitativ organischen Säuren wurden noch einige andere Stoffe untersucht, deren molekulare Siedepunktserhöhung von dem als normal angenommenen abwich. Die Werthe für Rohrzucker waren durch Inversion, die der starken Elektrolyte durch Dissociation, wie in wässriger Lösung, nahezu verdoppelt, mit Ausnahme der ameisensauren Salze, deren Dissociation durch die Gegenwart der Wasserstoffionen des Lösungsmittels sich stark zurückgedrängt zeigte.

Kryoskopie.

E. Paternò. Neue Versuche über das Verhalten des Phenols als kryoskopisches Lösungsmittel [1]). — Vom Verfasser angestellte Versuche ergaben, dafs die molekulare Depression von Bromoform, Nitrobenzol, Toluol, p-Bromtoluol und p-Xylol mit wachsender Concentration kleiner wird, während umgekehrt aus Versuchen Eykmann's hatte gefolgert werden müssen, dafs die molekulare Depression der Kohlenwasserstoffe, sowie ihrer Halogen- und Nitroderivate zugleich mit der Concentration gröfser wird. Die sonst so sehr zu Unregelmäfsigkeiten neigenden *Alkohole* verhalten sich in Phenol gelöst normal, ebenso wie sich nach Eykmann auch Thymol, p-Kresol, α-Naphtol und Bromphenol als normal erweisen. Nach des Verfassers Versuchen wird für Thymol und Methylsalicylat die Depression bei höheren Concentrationen allmählich kleiner. Säuren und Basen verhalten sich im Grofsen und Ganzen normal, beim Wasser aber ist die Depression zu klein.

H. A. Bathrick. Fällung von Salzen [2]). — Der Autor fafst seine Beobachtungen in die folgenden Sätze zusammen: 1. Die Löslichkeit von Salzen in wässrigem Alkohol oder Aceton kann durch die Gleichung $(x + A)y^n = C$ ausgedrückt werden, worin bedeutet y die Menge des Salzes und x die Menge des Alkoholes oder Acetones. 2. Der Factor x ist von der Temperatur sichtlich unabhängig. 3. Die Gröfse A ist eine Function des Salzes, des Lösungsmittels und der Temperatur. 4. Sie ist keine Function

---

[1]) Accad. dei Lincei, Rend. [5] 5, 70—78. — [2]) Journ. of Phys. Chem. 1, 157—169.

von x, wenn x in Grammen ausgedrückt wird. 4a. Wenn x in Reactionsgewichten ausgedrückt wird, so ist das Product aus A und dem Reactionsgewicht unabhängig von der Natur der mit x bezeichneten Substanz.

G. Ampola und C. Rimatori[1]). Das Methyloxalat in der Kryoskopie. — Dasselbe zeigt einen sehr constanten Schmelzpunkt, ist leicht zu unterkühlen und daher geeignet als Lösungsmittel für kryoskopische Versuche. Es zeigt dabei ein ähnliches Verhalten, wie die Kohlenwasserstoffe und deren Halogen- oder Nitroderivate. Die Säuren und Alkohole ergeben zu niedrige Molekulardepressionen, bilden also Doppelmoleküle. Manche Versuchsreihen deuten sogar auf eine vollständige Verdoppelung der Moleküle hin. Phenol und Thymol verhalten sich auffallender Weise normal. Die mittlere molekulare Depression ergab sich zu 52,87, theoretisch konnte der Werth nicht berechnet werden, da die Schmelzwärme nicht bekannt ist.

G. Ampola und C. Rimatori[2]). Das Dimethylanilin in der Kryoskopie. — Das als Lösungsmittel für verschiedene Substanzen verwandte Präparat hatte den Gefrierpunkt 1,96° C. Regelmäfsige Gefrierpunktsdepression zeigten Benzol, Thiophen, Toluol, Benzaldehyd, Paraxylol, Chloroform, Nitrobenzol, Veratrol, Brombenzol, Bromtoluol, Aethylbromid. Der aus den Versuchen mit diesen Körpern berechnete Mittelwerth der molekularen Depression beträgt 58,02. Eine theoretische Berechnung derselben nach der Formel von van't Hoff war nicht möglich, da die Schmelzwärme des Dimethylanilins nicht bekannt ist. Die Alkohole sowie Phenol und p-Kresol zeigen eine starke Abnahme der molekularen Depression mit steigender Concentration, ebenso die Säuren, besonders diejenigen mit hohem Molekulargewicht. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dafs bei den Säuren eine Salzbildung mit dem basischen Lösungsmittel die Ursache ist. Die Alkaloïde geben regelmäfsige Werthe, bei allen anderen Substanzen (Kohlenwasserstoffen, Estern, Aldehyden) aber ist zu beobachten, dafs in verdünnten Lösungen die Depression zu grofs, in concentrirten zu klein beobachtet wird.

E. Paternò[3]). Das Para-Bromtoluol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Messungen. — Die Schmelzwärme des p-Brom-

---

[1]) Accad. dei Lincei, Rend. [5] 5, II, 404—407. — [2]) Daselbst I, 264—269. — [3]) Gazz. chim. ital. 26, II, 1—9; Accad. dei Lincei, Rend. [5] 4, II, 223—228.

toluols beträgt nach Pettersson und Widman bei 16,53°: 20,15 Cal. Es berechnet sich daraus nach der van't Hoff'schen Formel die molekulare Gefrierpunktserniedrigung 82,20. In allen von Paternò untersuchten Fällen zeigte sich, daſs die molekulare Depression mit zunehmender Concentration der gelösten Substanz stark abnimmt. In verdünnten Lösungen wurden normale Werthe erhalten nur für Benzol und Aethylsuccinimid, etwas zu hohe für Toluol, Aethylbromid, Aethyloxalat, Veratrol, Thiophen, Anilin, Thymol. Zu niedrige Depressionen ergaben auch hier die sauerstoffhaltigen Substanzen, wie Pyridin, Aethylalkohol, Essigsäure, Phenol, Parakresol. Aus einer Anzahl von Werthen, die er bei ganz verdünnten Lösungen erhielt, berechnet Paternò die molekulare Depression = 82,10, was also gut mit dem theoretischen Werthe übereinstimmt.

E. Paternò [1]). Das Veratrol als Lösungsmittel bei kryoskopischen Messungen. — Weil die Schmelzwärme des Veratrols nicht bestimmt ist, konnte die theoretische Gefrierpunktserniedrigung hier nicht berechnet werden. Aus einer Anzahl von Beobachtungen an ganz verdünnten Lösungen erhielt Paternò die mittlere Depression 63,78. Mit zunehmender Concentration wird die Constante kleiner, und zwar bei allen untersuchten Substanzen. Bei geringer Concentration ergaben annähernd normale Werthe: Benzol, Bromtoluol, Anilin, Pyridin, Benzylalkohol, Thymol, Valeriansäure, zu hohe: Paraxylol, Glycerindiäthylester, Phenol, zu kleine: Thiophen, Aethylalkohol, Essigsäure. Es ist zu bemerken, daſs hier die chemische Constitution der gelösten Substanz keinen regelmäſsigen Einfluſs auf den Werth der Depression zu haben scheint, indem z. B. hydroxylhaltige Körper in allen drei Gruppen vertreten sind. Paternò constatirte bei dem Veratrol dieselbe Erscheinung, die L'Espieau bei Verwendung des Schwefelsäuremonohydrates als Lösungsmittel bemerkt hatte. Während nämlich sonst der Gefrierpunkt durch heftiges Rühren erhöht wird, sinkt er bei diesen beiden Substanzen. Zum Schluſs bringt Paternò eine Bemerkung zur Frage der festen Lösungen. Wie bekannt, entstehen dadurch oft Gefrierpunktsanomalien in Gemischen, daſs die gelöste Substanz in Form einer festen Lösung mit dem Lösungsmittel ausfällt. Ist die Differenz beider Gefrierpunkte groſs, so wird diese Erscheinung sehr auffällige Abweichungen bedingen, ist die Differenz dagegen unbedeutend, so

[1]) Gazz. chim. ital. 26, II, 9—16; Accad. dei Lincei, Rend. [5] 4, II, 305—311.

wird die Bildung der festen Lösung leicht übersehen werden können.

R. Abegg[1]. Gefrierpunktserniedrigungen sehr verdünnter Lösungen. — In Gemeinschaft mit Nernst war es Abegg früher[2] gelungen, theoretisch wie experimentell in den bisher benutzten Methoden Fehlerquellen aufzudecken und neue Gesichtspunkte aufzustellen, die zur Erreichung möglichster Genauigkeit berücksichtigt werden müssen. Die vorliegende Arbeit bringt eine darauf gegründete sorgfältige experimentelle Durchführung der Messungen. Besondere Rücksicht mufste genommen werden auf die möglichste Constanthaltung der Temperatur des Kältebades. Es gelang dies leicht dadurch, dafs die Versuche bei genügend niederer Zimmertemperatur (meist unter 6°) ausgeführt, dafs für gute Rührung gesorgt und aufserdem die Wärmeeinstrahlung durch einen Schutzmantel möglichst ausgeschlossen wurde. Als Kältebad dienten verdünnte Salzlösungen, gemengt mit Eis oder Schnee. Die Schwankungen betrugen während eines vollen Tages stets weniger als 0,01°. Ein zweiter wichtiger Punkt ist die regelmäfsige Durchrührung der gefrierenden Lösung, indem die dabei entwickelte Wärme die sogenannte Convergenztemperatur in hohem Mafse beeinflufst, d. h. die Temperatur, welcher die Lösung ohne das Vorhandensein von Eis zustreben würde. Abegg berechnet, dafs eine Beschleunigung des Rührens um einen Hub pro Minute die Convergenztemperatur etwa um 0,0135° erhöht. Die Rührung wurde deshalb nicht mit der Hand, sondern durch einen kleinen, sehr regelmäfsig arbeitenden Heifsluftmotor bewerkstelligt. Der Rührer bestand aus Feinsilber, zur Vermeidung etwaigen Wärmeaustausches wurden die nach aufsen führenden Stiele desselben jedoch aus Glas hergestellt. Zur Temperaturablesung wurde ein Thermometer benutzt, das in $^1/_{500}$ Grade eingetheilt war und mittelst Fernrohr eine Ablesung bis auf 0,0001° gestattete. Die Temperatureinstellung war aufserordentlich sicher, ebenso war die Constanz befriedigend; die elastische Nachwirkung war sehr gering, da das Thermometer aus Jenenser Normalglas gefertigt war. Einen merklichen Einflufs äufserte natürlich der Barometerdruck, einmal wegen der damit verknüpften Aenderung des Gefrierpunktes der betreffenden Lösung, zweitens wegen der directen Zusammendrückung des Thermometers. Letztere wurde wenigstens annähernd durch künstliche Erhöhung des Druckes im Gefrier-

[1] Zeitschr. physik. Chem. 20, 207—233. — [2] Daselbst 15, 681.

gefäſse gemessen. Es ergab sich, daſs der Druckzunahme von 1 mm Quecksilber ein Steigen des Thermometers um 0,0002° entsprach. Zu bemerken ist ferner, daſs die Trägheit der Thermometereinstellung im Laufe der Zeit zunahm. Als der Nullpunkt durch Abtrennen eines Theiles des Quecksilberfadens verlegt wurde, stellte sich die anfängliche Einstellungsgeschwindigkeit nahezu wieder her. Es ist daher wahrscheinlich, daſs eine Verunreinigung der Glaswände der Capillaren durch gebildetes Quecksilberoxyd die Veranlassung war. Die zu untersuchende Lösung wurde so hergestellt, daſs erst der Gefrierpunkt von etwa 1 Liter Wasser bestimmt und demselben mittelst Pipette danach eine Quantität einer concentrirten und abgekühlten Mutterlösung zugefügt wurde. Untersucht wurden folgende Substanzen: Natriumchlorid, Rohrzucker, Alkohol, Harnstoff, Dextrose, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und Weinsäure. Die beobachteten Gefriertemperaturen sind nach der älteren Arbeit von Nernst und Abegg nur scheinbare, Abegg schlieſst daher eine Discussion der anzubringenden Correctionsgröſse, sowie des etwaigen Einflusses der Fehlerquellen an, die sowohl in der Temperaturbestimmung wie in der Herstellung der Lösungsconcentration begründet sind. Die schlieſslich erhaltenen Resultate sind folgende: Für Nichtelektrolyte wurde das Blagden'sche Gesetz von der Proportionalität zwischen Depression und Concentration innerhalb der Versuchsfehler bestätigt. Das Gleiche gilt von dem van't Hoff'schen Gesetz, wonach die Molekulardepression $= \frac{R\,T^2}{100 . W}$ ist. Der theoretisch danach berechnete Werth für Wasser = 1,89 ist wahrscheinlich zu groſs, weil W noch nicht genau genug bekannt ist. Von Raoult ist experimentell eine niedere Zahl, nämlich 1,85, bestimmt, ebenso von Wildermann und Loomis. Abegg fand ebenfalls 1,85, wobei jedoch die mit Alkohol erhaltenen Werthe von der Berechnung ausgeschlossen wurden, da sie viel zu niedrig waren (1,78 resp. 1,79). Für die Nichtelektrolyte wurde unter Annahme der molekularen Depression = 1,85 umgekehrt der elektrolytische Zerfall ermittelt, was für concentrirte Lösungen durchweg gute Uebereinstimmung mit den aus der Leitfähigkeit erhaltenen Dissociationsgraden ergab. Für Lösungen, deren Gehalt kleiner als 0,01 normal war, zeigte sich jedoch die Gefrierpunktsdepression stets gröſser, als sie nach dem Grade des elektrolytischen Zerfalles hätte sein dürfen. Die Regelmäſsigkeit dieser Erscheinung, sowie der Umstand, daſs bei Nichtelektrolyten das Gleiche nicht beobachtet wurde, lassen vermuthen, daſs hier besondere Verhältnisse

vorliegen, deren Aufklärung jedoch auf Grund des bisher vorliegenden Materials noch nicht möglich scheint.

W. Nernst und R. Abegg[1]). Gefrierpunkte verdünnter Lösungen. — Die Abhandlung enthält eine Polemik gegen Jones[2]), dem vor Allem gänzliche Vernachlässigung des Einflusses der Aufsentemperatur bei seinen Messungen vorgeworfen wird. Die Einwände desselben gegen die Versuchsmethode von Nernst und Abegg werden sämmtlich als unbegründet zurückgewiesen.

E. H. Loomis[3]). Ueber den Gefrierpunkt verdünnter wässriger Lösungen. — Im Anschlufs an seine früheren Bestimmungen[4]) veröffentlichte Loomis eine Zahl von kryoskopischen Messungen an sehr verdünnten Lösungen von Elektrolyten. Das wesentlichste Resultat derselben ist, dafs die Molekularerniedrigung continuirlich mit der Verdünnung zunimmt. Ausnahmen bilden nur Magnesiumchlorid und Salzsäure, die beide für 0,1 normale Lösungen ein Minimum der Depression zeigen. Die untersuchten Stoffe lassen sich in zwei Gruppen scheiden. Zu der ersten gehören die Elektrolyte, die aus zwei einwerthigen Ionen bestehen, zu der zweiten diejenigen, die ein oder zwei zweiwerthige Ionen enthalten. Diese beiden Gruppen unterscheiden sich erstens durch den Betrag der molekularen Depression und zweitens durch das Verhältnifs, in welchem diese mit der Verdünnung zunimmt. Innerhalb beider Gruppen sind die Depressionen aller Stoffe in sehr verdünnten Lösungen nahezu die gleichen, während sie für höhere Concentration grofse Abweichungen zeigen, für unendlich verdünnte Lösungen scheinen sie demselben, für jede Gruppe aber anderen, Grenzwerthe zuzustreben. Loomis bestimmte ferner theoretisch die Gefrierpunktserniedrigungen, welche sich ergaben, unter Berücksichtigung der aus der Leitfähigkeit der Lösungen zu berechnenden Dissociationsgrade. Für Kaliumchlorid und Kaliumsulfat ist die Uebereinstimmung mit dem Experiment vorzüglich, auch bei Ammoniumchlorid, Salzsäure, Baryumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumnitrat, Natriumnitrat „ist die Uebereinstimmung noch überraschend und kann kaum als zufällig bezeichnet werden“. Unbefriedigend wird dieselbe in allen Fällen, wo die Berechnung des Dissociationsgrades aus der Leitfähigkeit wegen mangelhafter Sicherheit des Werthes μ_∞ zu wünschen übrig läfst. Loomis schliefst an die Besprechung der Resultate eine eingehende Discussion der Fehlerquellen an.

---

[1]) Phil. Mag. [5] 41, 190—199. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 11, 529; 12, 623. — [3]) Ann. Phys. 57, 495—520. — [4]) Daselbst 51, 500.

E. H. Loomis[1]). Besprechung einiger Einwände, die gegen meine Methode der Bestimmung des Gefrierpunktes verdünnter Lösungen erhoben wurden. — Die Polemik gegen die von Jones und Wildermann erhobenen Einwände besteht in einer Discussion einzelner Gesichtspunkte, deren Wiedergabe in Kürze nicht möglich ist.

Mejer Wildermann[2]). Eine neue Methode zur Gefrierpunktsbestimmung. — Die neuen Untersuchungen über die Fehlerquellen der Gefrierpunktsmessungen ergeben eine Reihe von Gesichtspunkten, die bei den kryoskopischen Messungen zu berücksichtigen sind. Wildermann kommt durch eine Discussion der für die Convergenztemperatur, die wahre und scheinbare Gefriertemperatur gültigen Beziehungen zu dem Schlusse, dafs man für die verdünnten Lösungen anstreben soll, dafs Convergenztemperatur, Kältebadtemperatur und Aufsentemperatur möglichst zusammenfallen. Für concentrirte Lösungen mufs die Convergenztemperatur um den Betrag der erwarteten Gefrierpunktserniedrigung unter die Convergenztemperatur des Wassers bei gleichen Versuchsumständen fallen. Unter diesen Umständen beträgt die Genauigkeit der Messung wenige Tausendstel Grade. Zur Temperaturablesung hält er Thermometer, die in Tausendstel Grade getheilt sind, für zweckmäfsig und giebt eine Anzahl Regeln für deren Anwendung.

F. M. Raoult[3]). Einflufs der Temperatur des Kühlbades auf die kryoskopischen Messungen. — Bekanntlich fällt die in einem kryoskopischen Apparate beobachtete Gefriertemperatur einer Lösung nicht immer mit der wirklichen zusammen. Nernst und Abegg haben versucht, diese Differenz theoretisch zu berechnen. Raoult schlägt dagegen vor, sie empirisch zu bestimmen aus einer Anzahl Messungen an derselben Lösung bei variirter Temperatur des Kühlbades, indem er annimmt, dafs die Abweichung der Differenz zwischen Gefrierpunkt und Badtemperatur proportional ist. Er hebt ferner hervor, dafs bei sonst gleichmäfsigem Arbeiten der betr. Fehler aus dem gegenseitigen Verhältnifs der Gefrierpunkte verschieden concentrirter Lösungen desselben Stoffes herausfällt und somit die allgemein aufgestellten Gesetzmäfsigkeiten nicht erheblich beeinflussen kann.

A. Ponsot[4]). Gefrierpunktserniedrigungen in verdünnten

---

[1]) Ann. Phys. 57, 521—532. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 63—93; Lond. R. Soc. Proc. 59, 251—254. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 601—604. — [4]) Compt. rend. 123, 189—192; Bull. soc. chim. 15, 1073—1078.

wässrigen Lösungen. — Die Abhandlung enthält eine Polemik gegen die Versuche von Raoult, die sich wesentlich um die Frage nach Bestimmung der Differenz zwischen wahrer und scheinbarer Gefriertemperatur dreht. Ponsot hält auch die neueren Messungen von Raoult für unrichtig, weil derselbe für alle die Fälle, wo die Gefrierpunktserniedrigung weniger als 0,4° beträgt, eine Zunahme der Molekulardepression findet im Gegensatz zu allen anderen Experimentatoren. Ponsot beschreibt eine Versuchsanordnung, welche die Bedingungen gleichmäſsiger Rührung und constanter Temperatur des Kältebades möglichst vollkommen erfüllen soll. Dieselbe unterscheidet sich in nichts Wesentlichem von der von Nernst und Abegg bereits benutzten.

F. M. Raoult[1]). Präcisionskryoskopie. Anwendung auf Lösungen von Natriumchlorid. — Die Mittheilung ist eine Antwort auf die Kritik der Raoult'schen Messungen, die Ponsot[2]) kurz vorher veröffentlicht hatte. Als kühlende Substanz verwendet Raoult Schwefeläther an Stelle des bis dahin benutzten Schwefelkohlenstoffs. Die Abkühlung geschieht, indem Luft hindurchgesaugt wird, leicht bis zu —15°, die Erwärmung durch Einleiten von Aether, der die Zimmertemperatur besitzt. Durch Regulirung des durchstreichenden Luftstromes und Einpacken in schlechte Wärmeleiter kann das Kühlbad leicht bis auf Zehntelgrade constant gehalten werden. Das Thermometer wurde mittelst Kathetometer bis auf 0,001° genau abgelesen. Das eigentliche Versuchsgefäſs enthielt 120 ccm Flüssigkeit, welche von einem Rührwerk mit fünf Umdrehungen in der Secunde durchgerührt wurde. Die Convergenztemperatur der Flüssigkeit liegt unter diesen Versuchsbedingungen 0,25° höher als diejenige des Kühlbades, was durch die beim Rühren auftretende Wärmetönung bedingt wird. Da nach den Untersuchungen von Nernst und Abegg die scheinbare Gefriertemperatur mit der wirklichen zusammenfällt, wenn diese gleichzeitig die Convergenztemperatur der Flüssigkeit ist, so wurde eine Versuchsreihe unter diesen Bedingungen ausgeführt (Erniedrigung C_0). Eine zweite Messungsreihe stellte Raoult an, in welcher die Convergenztemperatur 3,5° unterhalb des Gefrierpunktes lag (Erniedrigung C). Die erhaltenen Zahlen sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1153; Compt. rend. 123, 475—478. — [2]) Compt. rend. 122, 189—192.

g NaCl in 100 g H_2O	C_1	C_0	$C_1—C_0$	$C_0 . 0{,}002$
5,850	3,4435°	3,4381	0,0054	0,0068
2,859	1,6880	1,6839	0,0041	0,0034
1,400	0,8286	0,8267	0,0019	0,0017
0,690	0,4132	0,4111	0,0021	0,0008
0,341	0,2107	0,2093	0,0014	0,0004
0,176	0,1113	0,1111	0,0002	0,0002

Ein Vergleich der beiden letzten Colonnen ergiebt, dafs (bis auf Versuchsfehler) $C_1 — C_0 = C_0$ (. 0,002) oder $C_1 = C_0$ (1 + 0,002), welchen Ausdruck Raoult in der allgemeinen Form $C_1 = C_0$ $(1 + q)$ in einer früheren Abhandlung aufgestellt hatte. Nach dieser Beziehung mufs übrigens der Gefrierpunkt des reinen Wassers unabhängig sein von der Temperatur des umgebenden Kühlbades, was auch thatsächlich von Raoult beobachtet wurde. Aus den obigen Messungen wurden die scheinbaren und wirklichen molekularen Gefrierpunktserniedrigungen berechnet $\left(\frac{C_1}{P}\right.$ resp. $\left.\frac{C_0}{P}\right)$. Die beiden erhaltenen Zahlenreihen stellen nahe zusammenfallende Curven dar, die sich für den Gehalt 0 im Werthe 37,82 schneiden, welche Zahl der entspricht, die eine vollständige Ionisation des Salzes verlangen würde. Da die Unterkühlung immer nur 0,5° betrug, so mufsten die berechneten Zahlen nach Raoult's Berechnung noch mit $1 — \frac{0{,}5}{80} = 0{,}994$ multiplicirt werden, um vergleichbare Werthe zu geben. Dafs die Resultate Ponsot's von den seinen abweichen, erklärt Raoult dadurch, dafs bei demselben die Rührung namentlich in verticaler Richtung ungenügend war.

A. Ponsot[1]). Präcisionskryoskopie. — Ponsot setzt seine Polemik gegen Raoult in dieser Arbeit fort. Er wirft der Versuchsanordnung desselben vor, dafs die Wärmestrahlung in das Gefriergefäfs nicht genügend vermieden sei und dafs leicht durch zu heftiges Rühren eine Erhöhung der Convergenztemperatur verursacht werden könne. Raoult hatte zugegeben, dafs die wahre Gefriertemperatur nur dann mit der scheinbaren zusammenfällt,

[1]) Compt. rend. **123**, 557—559.

wenn gleichzeitig auch die Convergenztemperatur den nämlichen Werth besitzt, und hatte eine Anzahl Versuche angeführt, um zu beweisen, dafs bei seiner Anordnung dieser Fall erreicht werde. Ponsot spricht den Raoult'schen Versuchen aber jede Gültigkeit ab, weil die Messungsfehler dabei ebenso grofs sind, wie die Differenz zwischen wahrem und scheinbarem Gefrierpunkte.

F. M. Raoult [1]). Erklärung. — Der Unterschied zwischen wahrer und scheinbarer Gefriertemperatur wird = 0, d. h. diese beiden fallen mit der Convergenztemperatur zusammen, wenn die Wärmeausstrahlung durch die beim Rühren erzeugte Wärmetönung gerade compensirt wird. Wird das Zusammenfallen der drei Temperaturen durch die Versuchsanordnung daher erreicht, so ist ein absolutes Vermeiden der Wärmestrahlung aus dem Gefriergefäfse nicht nöthig und der von Ponsot erhobene Einwand gegen die Raoult'schen Versuche daher hinfällig.

S. Tanatar, J. Choina und D. Kosyrew. Ueber die Depression einiger Elektrolyte und Nichtelektrolyte in gemischten Lösungsmitteln [2]). — Die Autoren haben, wie früher an alkoholisch wässrigen, so jetzt an wässrigen Acetonlösungen Anomalien [3]) der Gefrierpunktsdepression für eine Reihe von Elektrolyten und Nichtelektrolyten beobachtet, ebenso an Gemischen von Benzol mit Methyl- oder Aethylalkohol, oder Aceton. Sie finden in diesen Anomalien Widersprüche in Bezug auf die elektrolytische Dissociationstheorie.

J. Zoppellari [4]). Ueber einige beim Gefrieren verdünnter Lösungen beobachtete Erscheinungen. — Um zu entscheiden, ob das aus gefärbten Lösungen sich ausscheidende Eis seine Färbung nur einer Durchtränkung mit farbiger Lösung verdankt oder ob gleich von vornherein die färbende Substanz mit ausfällt, wiederholte Zoppellari die von Rüdorff bereits vor langer Zeit mit Magnesium-Platincyanür angestellten Versuche. Es ergab sich, dafs aus verdünnten Lösungen bis zur Erreichung des kryohydratischen Punktes fast ganz reines Eis ausfällt und der Farbstoff sich in der bleibenden Mutterlauge concentrirt. Aus stärkeren Lösungen gelingen die Versuche nicht so gut. (Möglicher Weise treten leicht an einzelnen Stellen eher die für Abscheidung des Kryohydrates günstigen Bedingungen ein als an anderen.) Am geeignetsten erwiesen sich Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat

---

[1]) Compt. rend. **123**, 631—632. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**, 129—132; Ref. Ann. Phys. Beibl. **20**, 673. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **15**, 124. — [4]) Gazz. chim. ital. **26**, I, 116—118.

und Chromat, Chromsäure und organische Farbstoffe. Kupfersalze, Kobaltsulfat, Nickelsulfat und Chromalaun, sowie andere Lösungsmittel als Wasser gaben keine guten Resultate.

J. Zoppellari[1]). Ueber das kryoskopische Verhalten und die Zusammensetzung einiger Acetate schwacher Basen. — In Fortsetzung einiger früherer Arbeiten von Ghira und Zecchini untersuchte Zoppellari die durch Acetate schwacher organischer Basen in Benzollösung hervorgebrachten Gefrierpunktsdepressionen. Es ergab sich, dafs die ja zum Theil in freie Essigsäure und freie Basis zerfallenden Acetate einen Theil der Essigsäure wieder an die nicht zerfallenden Moleküle addiren, bezw. dafs diese Doppelmoleküle bilden. Die Bestimmung der molekularen Gefrierpunktsdepression ergiebt deswegen zu kleine Werthe. Es scheint nun eine Beziehung zwischen der Affinitätsconstante der Basen und dem beobachteten Depressionswerthe zu bestehen, derart, dafs letzterer um so kleiner ausfällt, je gröfser die Affinitätsconstante der Basis ist. Zoppellari stellt in Aussicht, ein hierauf beruhendes Verfahren zur Bestimmung der Affinitätsconstanten auszuarbeiten.

K. Auwers und K. Orton[2]). Kryoskopische Untersuchungen. — Das kryoskopische Verhalten von mehr als 40 Substitutionsproducten des Phenols wurde unter Benutzung des Naphtalins als Lösungsmittel untersucht. Unter gleichzeitiger Heranziehung von älteren Beobachtungen ergab sich, dafs die Orthoderivate sich normal, die Paraderivate sich anormal verhalten. Die Metaderivate stehen zwischen beiden, jedoch näher den Paraverbindungen. Die Gröfse der anormalen Abweichung hängt stark von der Natur der Substituenten ab. Den gröfsten Einflufs zeigte die Aldehydgruppe, es folgen Cyan und die Carboxymethylgruppe, die Nitrogruppe, die Halogene (Jod am stärksten, Chlor am schwächsten). Sehr gering ist die Wirkung substituirter Alkyle. Der zweite Theil beschäftigt sich mit der Constitution der Oxyazokörper. Die hierbei erhaltenen Resultate wurden von Auwers bereits früher[3]) an anderer Stelle mitgetheilt und können daher hier übergangen werden. Zum Schlufs wurde zum Vergleich eine Reihe von Bestimmungen mit substituirten Benzoësäuren ausgeführt, um auch hier den Einflufs der einzelnen Substituenten festzustellen. Die meisten Paraverbindungen waren jedoch so wenig löslich in Naphtalin, dafs keine deutlichen Resultate erhalten werden konnten.

---

[1]) Gazz. chim. ital. 26, I, 255—264. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 337—377. — [3]) Ber. 29, 2361—2362.

Für die Meta- und Orthoverbindungen war ein bemerkenswerther Einflufs der Natur der Substituenten nicht zu constatiren; die Metaderivate zeigten im Allgemeinen gröfsere Anomalität als die entsprechenden Orthoderivate. Zur Erklärung der beobachteten Regelmäfsigkeiten hat Auwers zwei Hypothesen aufgestellt. Das normale kryoskopische Verhalten der orthosubstituirten Phenole könnte seinen Grund entweder darin haben, dafs die Raumerfüllung der Orthosubstituenten die Aneinanderlagerung der Phenolmoleküle verhindert, oder darin, dafs unter dem Einflufs verschiedener Orthosubstituenten eine mehr oder weniger weitgehende Umlagerung der Phenole in hydroxylfreie desmotrope Ketone erfolgt. Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten konnte auch auf Grund der vorliegenden Messungen nicht getroffen werden.

K. Auwers [1]). Ueber die Constitution der Oxyazokörper. — Die von Auwers früher constatirte Thatsache, dafs Hydroxylverbindungen stets ein anomales kryoskopisches Verhalten zeigen, schien geeignet zur Entscheidung der Frage, ob die Oxyazokörper als Phenole der Azokörper oder als Hydrazone aufzufassen sind. Zur Untersuchung kamen 20 Paraoxyazokörper und 12 Orthoderivate. Sämmtliche Paraverbindungen verhielten sich abnorm und charakterisirten sich dadurch als Hydroxylverbindungen, die Orthoverbindungen erwiesen sich dagegen als kryoskopisch normal, und daraus darf mit grofser Wahrscheinlichkeit gefolgert werden, dafs diese Substanzen keine Phenole, sondern Hydrazone von Orthochinonen sind. Diese Resultate stimmen überein mit den von McPherson auf chemischem Wege erhaltenen. Der Constitutionsbeweis gilt allerdings nur für die freien Oxyazoverbindungen. Salze und Aether der Orthoderivate können im Gegensatz zu den Stammsubstanzen der Phenolform angehören, was in einzelnen Fällen bereits mit Sicherheit erwiesen ist.

F. Garelli [2]). Kryoskopische Versuche zur Lösung der Frage nach der Constitution der Tropanin- und Granataninbasen. — Wenn die gelöste Substanz eine ähnliche chemische Constitution besitzt wie das Lösungsmittel, so treten in Folge des Ausfrierens fester Lösungen gewisse kryoskopische Anomalien auf. Da es nicht wesentlich darauf ankommt, dafs auch der chemische Charakter beider Stoffe der gleiche ist, so kann jener Umstand häufig mit Erfolg zur Constitutionsbestimmung angewendet werden. Es verhalten sich einkernige aromatische Verbindungen (Pyrrol, Pyrrolin, Pyridin,

---

[1]) Ber. 29, 2361—2362. — [2]) Accad. dei Lincei, Atti [5] 5, II, 445—449; Ber. 29, 2972—2975.

Piperidin, Thiophen, Cyklopentadien) in Benzollösung anormal; zweikernige vom Typus des Naphtalins liefern dagegen regelmäfsige Gefrierpunktsdepressionen in Benzol, unregelmäfsige in Naphtalin. Dreikernige Stoffe vom Anthracen- oder Phenanthren-Typus sind normal in Benzol- und Naphtalinlösung, anormal in Phenanthren. Garelli untersuchte das Tropanin und Granatanin auf kryoskopischem Wege, um zu entscheiden, ob diese Verbindungen als zweikernige vom Typus des Naphtalins, oder als einkernige mit einer Seitenkette aufzufassen sind. Da beide Substanzen sehr leicht Wasser und Kohlensäure anziehen, so wurden kleine Mengen derselben in Glaskügelchen eingeschmolzen, so abgewogen und in das Lösungsmittel gebracht, wo die Glaskugeln dann zertrümmert wurden. In Naphtalinlösung ergaben beide Stoffe zu niedrige Depressionen, also zu hohe Molekulargewichte, die mit wachsender Concentration abnahmen, was für die Abscheidung fester Lösungen charakteristisch ist. In Benzol- resp. Diphenyllösung verhielten sich dagegen sowohl das Tropanin wie das Granatanin normal. Es ergiebt sich daher im Einklange mit der von Merling ausgeführten chemischen Constitutionsbestimmung, dafs beide Substanzen zwei Kerne nach dem Typus des Naphtalins enthalten.

H. Goldschmidt und O. Girard[1]). Kryoskopische Versuche mit Phenolsalzen. — Wird eine Natronhydratlösung von bekanntem Gehalt und Gefrierpunkt mit der äquivalenten Menge Phenol neutralisirt, so müfste der Gefrierpunkt derselbe bleiben, wenn alles Phenol an das Natrium gebunden wird und das entstandene Phenolnatrium ebenso stark dissociirt ist, wie das Natriumhydroxyd. Tritt dagegen hydrolytischer Zerfall des Phenolnatriums ein, so bleibt ein Theil des Phenols neben einem äquivalenten Theil des Natronhydrates in Freiheit, und der Gefrierpunkt der Lösung mufs in Folge der hierdurch bedingten Vermehrung der gelösten Moleküle sinken. Aus der Verseifungsgeschwindigkeit des Aethylacetats bei Gegenwart von Phenolnatrium ist von Shields die Gröfse des hydrolytischen Zerfalles gemessen. Berechnet man auf Grund dieser Angaben die zu erwartende Depression des Gefrierpunktes der Natronlösung, so ergiebt sich ein so geringer Werth, dafs der experimentelle Nachweis unmöglich scheint. Der Versuch zeigt aber, dafs die Gefrierpunktsdepressionen thatsächlich viel erheblichere sind. Den Grund hierfür könnte man darin suchen, dafs vielleicht das Phenolnatrium stärker elek-

[1]) Ber. 29, 1224—1242.

trolytisch dissociirt wäre, als das Natriumhydroxyd. Abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit, die dieser Hypothese von vornherein anhaftet, wird deren Unrichtigkeit aber dadurch erwiesen, dafs, um die beobachtete Depression vollständig zu erklären, selbst die Annahme eines vollständigen Zerfalles des Phenolnatriums in zwei Ionen nicht hinreichen würde. Es scheint hier vielmehr das gleiche Phänomen vorzuliegen, das von Abegg schon früher an den Lösungen von Gemengen beobachtet wurde. Sind nämlich mehrere Componenten neben einander gelöst, so ist die gesammte Gefrierpunktsdepression erheblich gröfser, als der Summe der Einzeldepressionen entsprechen würde. Auch im Falle des Phenolnatriums sind in Folge der hydrolytischen Dissociation verschiedene Molekül- und Ionengattungen neben einander in Lösung, und der Gefrierpunkt wird daher eine anomal grofse Depression zeigen. Umgekehrt ist dann aber auch das Vorhandensein derselben ein Beweis für den hydrolytischen Zerfall des Phenolnatriums. Es ergab sich übrigens, dafs die Depression des Gefrierpunktes der Natronlauge der zugesetzten Menge Phenol nahezu proportional war, die Constante war von der Concentration des Natriumhydrates abhängig. Gleiche Resultate ergaben sich bei Neutralisation des Natronhydrates mit m-Kresol und Thymol. Die beiden Naphtole verhielten sich insofern etwas abweichend, als die Gefrierpunkte beim Eintragen von Naphtol zuerst zwar abnahmen, dann aber constant blieben und schliefslich wieder anstiegen. Es scheint der erniedrigende Einflufs der Hydrolyse schliefslich von dem entgegengesetzt wirkenden Einflufs der schwächer werdenden elektrolytischen Dissociation compensirt zu werden. Es wurden weiter einige Versuche mit stärkeren Säuren angestellt, und zwar mit o-Nitrophenol, Chinonoxim, β-Naphtochinon-α-oxim und Oxyazobenzol. Hier wurden keine Depressionen, sondern im Gegentheil Gefrierpunktserhöhungen beobachtet, die daher rühren, dafs die entsprechenden Salze weniger stark elektrolytisch dissociirt sind, als das Natronhydroxyd. Ein hydrolytischer Zerfall lag bei den stärkeren Säuren nicht vor. Von den ferner untersuchten zweibasischen Säuren wurde zum Natronhydrat so viel hinzugesetzt, als zur Bildung der secundären Salze nothwendig war. Es ergab sich stets eine starke Erhöhung des Gefrierpunktes, was daraus zu erklären ist, dafs mit der Bildung des secundären Salzes eine Verringerung der Ionenzahl verknüpft ist, indem an Stelle von je zwei OH-Ionen nur ein Säureanion tritt. Die hiernach zu erwartende Gefrierpunktserhöhung ist nun einfach zu berechnen; tritt der Einflufs der Hydrolyse hinzu, so mufs die beobachtete

Erhöhung hinter der theoretischen zurückbleiben. Auffälliger Weise tritt dies aber bei ganz schwachen zweibasischen Säuren nicht ein, vermuthlich weil durch den hydrolytischen Zerfall des secundären Salzes das primäre, also wieder ein Elektrolyt entsteht. Es wurden von zweibasischen Säuren untersucht: Resorcin, Hydrochinon, Brenzcatechin, Dinitroresorcin, Mononitroresorcin, Nitrosobenzolazoresorcin, Benzolazonitrosoresorcin. Auf einige interessante Einzelheiten, die sich bezüglich der Constitution, Affinitätsgröfsen u. s. w. ergaben, konnte leider hier nicht eingegangen werden.

F. Garelli. Neue Beobachtungen über das kryoskopische Verhalten von Substanzen, welche eine dem Lösungsmittel ähnliche Constitution besitzen [1]). — Derartige Substanzen zeigen bekanntlich anomale (zu kleine) Gefrierpunktsdepressionen, weil sie mit dem Lösungsmittel feste Lösungen bilden. Zu den bereits früher [2]) von ihm mitgetheilten Fällen fügt Garelli noch drei weitere hinzu. Das von Kramer und Spilker dargestellte Cyklopentadien zeigt in Benzol Gefrierpunktsanomalie, wenn dieselbe auch nicht erheblich ist. Das Dicyklopentadien dagegen verhält sich in Benzol, Naphtalin, Diphenyl und Phenanthren normal. Fluoren ist in Benzol und Naphtalin normal, in Phenanthren dagegen nicht. Garelli beobachtete hier sogar eine Gefrierpunktserhöhung, die mit steigender Concentration zunimmt.

F. Garelli [3]). Ueber feste Lösungen von Phenol in Benzol. — Die Unregelmäfsigkeiten, welche Phenol bei kryoskopischen Bestimmungen in Benzol aufweist, führt Garelli auf das Zusammenwirken von zwei Ursachen zurück. Erstens auf die Bildung von Doppelmolekülen, die den hydroxylhaltigen Körpern in Kohlenwasserstoffen im Allgemeinen eigenthümlich ist, und zweitens auf das Auskrystallisiren von festen Lösungen des Phenols in Benzol. Um das Entstehen der letzteren besonders nachzuweisen, schlug er den von van Bijlert angegebenen Weg ein. Er liefs aus einer Lösung, die Benzol als Lösungsmittel und neben Phenol noch eine Normalsubstanz und zwar Benzil als gelöste Substanz enthielt, einen Theil ausfrieren und bestimmte den Gehalt desselben an Phenol und Benzil. Dabei ergab sich, dafs das Phenol stets im Ueberschufs vorhanden war. Mit wachsender Concentration der Lösung nahm die Menge des im festen Benzol

---

[1]) Accad. dei Lincei, Rend. [5] 4, II, 138—143; Gazz. chim. ital. 26, II, 380. — [2]) Gazz. chim. ital. 22, 245, 1892. — [3]) Daselbst 26, II, 107—119; Accad. dei Lincei, Rend. [5] 5, 204—212; Zeitschr. physik. Chem. 21, 113—126.

gelösten Phenols ab, auch die Gefriertemperatur des Gemisches war von Einflufs auf den Phenolgehalt.

F. Garelli und G. Ciamician[1]). Ueber den Einflufs der chemischen Constitution organischer Stoffe auf ihre Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden. III. — Cyklopentadien, Inden und Fluoren stehen zu einander in demselben Verhältnifs wie Pyrrol, Indol und Carbazol, und es war daher zu erwarten, dafs ebenso wie Indol und Inden in Naphtalinlösung anomal sind, das Cyklopentadien wie das Pyrrol in Benzollösung und das Fluoren wie das Carbazol in Phenanthrenlösung zu geringe Depressionen resp. sogar Gefrierpunktserhöhungen ergeben würden. Durch eine Reihe von Versuchen wurde diese Vermuthung in der That bestätigt. Der Grund der abnormen Depressionen in den Fällen, wo eine gewisse constitutionelle Aehnlichkeit zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel besteht, wird allgemein in der Abscheidung fester Lösungen gefunden. Es hat sich gezeigt, dafs in sehr vielen Fällen die festen Lösungen isomorphe Gemische beider Componenten darstellten, und es war daher interessant, nachzuweisen, dafs feste Lösungen auch ausfallen können, wenn keinerlei krystallographische Aehnlichkeit beider Stoffe vorliegt. So zeigt z. B. die Salicylsäure in Benzoësäure ein anormales kryoskopisches Verhalten, obwohl nach Messungen von Negri die Krystallformen keine näheren Beziehungen erkennen lassen. Dafs thatsächlich eine feste Lösung ausfiel, wurde nach der von Bijlert[2]) angegebenen Methode constatirt, wobei Diphenylamin oder besser Anthracen als Vergleichssubstanz diente. Ein zweiter Fall war derjenige des Phenols in Benzollösung. Als neutrale Substanz wurde hier Benzil benutzt, das sich in Benzol durchaus normal verhält. Die Versuche ergaben erstens, dafs wirklich die Abscheidung einer festen Lösung vorliegt, und zweitens, dafs das Verhältnifs zwischen der Concentration der festen und flüssigen Lösung beim Phenol in Benzol nicht constant bleibt, sondern mit der Concentration der flüssigen Lösung abnimmt. Wollte man annehmen, dafs das Phenol sich beide Male in verschiedenem Molekularzustande befindet, so müfste das Vertheilungsverhältnifs im Gegentheil ansteigen; Garelli stellt daher die Vermuthung auf, dafs der Vertheilungscoëfficient hier sehr stark von der Temperatur abhängig ist.

G. Bodländer[3]). Ueber abnorme Gefrierpunktserniedrigungen.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **21**, 113—126. — [2]) Daselbst **8**, 344. — [3]) Daselbst **21**, 378—382.

— Bodländer weist nach, dafs die von Ciamician und Garelli[1]) angestellte Berechnung zur Ermittelung des Vertheilungsverhältnisses einiger Substanzen zwischen der festen und flüssigen Lösung im gleichen Lösungsmittel nicht richtig ist. Er kommt auf Grund ihrer Versuchsergebnisse zwar auch zu dem Resultat, dafs Salicylsäure mit Benzoësäure und Phenol mit Benzol feste Lösungen bilden, dafs aber die von Ciamician und Garelli gemachte Annahme über die erhebliche Veränderlichkeit des Theilungscoëfficienten zwischen fester und flüssiger Lösung mit der Temperatur nicht nothwendig ist, um die Versuchsergebnisse zu deuten. Für den Fall Phenol in Benzol ergiebt sich des Weiteren mit grofser Wahrscheinlichkeit, dafs in der flüssigen Lösung Doppelmoleküle vorhanden sein müssen, wie dies auch durch directe Versuche von Auwers bestätigt wurde.

Stöchiometrie fester Körper.

E. von Fedorow[2]). Das Grundgesetz der Krystallographie. — Bei einer Besprechung der verschiedenen Gesetze der Krystallographie kommt Fedorow zu dem Schlufs, dafs das Grundgesetz der physikalischen Krystallographie als das allgemeinste Princip anzusehen ist, indem die anderen Gesetze, wie z. B. das geometrische Grundgesetz, daraus abgeleitet werden können. Das Zonengesetz ist nach seiner Meinung ferner ein vollkommenerer Ausdruck der geometrischen Eigenschaften der Krystalle als das Gesetz der rationalen Indices, denn oft erweisen sich Flächen von sehr complicirten Symbolen als gut bestimmten rationalen Zonen angehörig; die Abweichungen gegen ihre Lage, aber innerhalb der Zone, sind in den beiden Richtungen gleich unbedeutende.

V. von Lang[3]). Ueber die Symmetrieverhältnisse der Krystalle. — Auf Grund von Anschauungen, die v. Lang bereits früher ausgesprochen hatte, wiederholt er ein ebenfalls früher gegebenes Eintheilungsschema der möglichen Krystallformen in 32 Symmetriegruppen. Auch andere Forscher haben die Eintheilung in 32 Abtheilungen als zweckmäfsig vorgeschlagen und durch die neueren zahlreichen Messungen ist in der That die Existenz sämmtlicher theoretisch vorausgesagter 32 Gruppen wahrscheinlich gemacht.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **21**, 113—126. — [2]) Verh. d. Kais. russ. min. Ges. **1894**, **31**, 171—189; Ref. Zeitschr. Kryst. **26**, 332. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **21**, 218—224.

J. W. Retgers[1]). Beiträge zur Kenntnifs des Isomorphismus. XII. — Im ersten Theile der Arbeit liefert Retgers den Nachweis, dafs die Berylliumsalze den entsprechenden Verbindungen der Zinkgruppe nicht isomorph sind. Das Berylliumsilicat, Be_2SiO_4 (Phenakit), und das Zinksilicat, Zn_2SiO_4 (Willemit), weisen zwar grofse krystallographische Aehnlichkeit auf, doch kommt Phenakit niemals wie Willemit mit Eisen verunreinigt vor, was gegen eine Isomorphie von Beryllium und Eisen spricht. Der Trimerit, $BeMnSiO_4$, scheint ebenfalls keine isomorphe Mischung, sondern eine chemische Verbindung zu sein. Gegen die Isomorphie spricht ferner, dafs die Molekularvolumina entsprechender Beryllium- und Zinkverbindungen sehr verschieden sind, und dafs Retgers keine isomorphen Mischungen von Berylliumsulfat mit den Sulfaten des Kupfers, Nickels, Eisens und Mangans erhalten konnte. Für den Isomorphismus konnte bisher nur die Mischung der Alkalidoppelsulfate von Beryllium und den Magnesiummetallen ins Feld geführt werden, doch scheint der Isomorphismus hier keineswegs sicher festgestellt zu sein. Retgers kommt daher zu dem Schlufs, dafs Beryllium mit den Metallen der Zinkgruppe nicht als isomorph anzusehen ist. Als sehr wichtiges Hülfsmittel zur Feststellung des Isomorphismus wird ferner die Aetzfigurenmethode besprochen. Auf isomorphen Krystallen sind die Aetzfiguren gleich, während jedoch der umgekehrte Schlufs nicht zulässig ist. Es hängt dies damit zusammen, dafs zur vollständigen Isomorphie nicht nur Zugehörigkeit zum gleichen Krystallsystem genügt, sondern auch Symmetrie der gleichen Gruppe erforderlich ist. Bei Besprechung der anomalen Mischungen wird besonders der Fall des Calciumcarbonats erörtert, das sowohl bei der Krystallisation wie auch im fertig gebildeten Krystall grofse Mengen fremder Farbstoffe aufzunehmen vermag. Retgers erklärt dies durch eine gitterartige Structur des Krystalles. Auffallend ist dabei, dafs nicht alle Farbstoffe absorbirt werden, sondern nur solche, die sich leicht in das krystallographische Gefüge der Substanz einfügen können.

R. Krickmeyer[2]). Beiträge zum Isomorphismus der Alkalisalze. — Von Retgers ist experimentell an einer Reihe von Salzpaaren die Thatsache festgestellt, dafs das specifische Gewicht in isomorphen Mischungen sich rein additiv aus denjenigen beider Componenten berechnet. Es ist damit ein neues Kriterium gewonnen, nichtisomorphe Mischungen von den streng isomorphen abzusondern. Krickmeyer wendete diese Methode auf die Krystallgemische der

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 481—546. — [2]) Daselbst 21, 53—89.

Kalium-, Natrium- und Lithiumsalze an, um über deren Isomorphieverhältnisse Aufschlüsse zu gewinnen. Das specifische Gewicht der Krystalle wurde nach der Schwimmmethode in Lösungen von Jodmethylen und Benzol ermittelt, die chemische Zusammensetzung durch directe Gewichtsanalyse. Zuerst wurden Messungen an den Gemischen von Kalium- und Ammoniumsalzen vorgenommen, von denen die Bildung isomorpher Gemenge bekannt ist. Es ergab sich, dafs die Mischbarkeit der entsprechenden Salze im Allgemeinen eine beschränkte war, vollkommen war sie nur für Salze mit complicirten Molekülen, wie z. B. für die Alaune und die Doppelsulfate mit den Sulfaten der zweiwerthigen Metalle. Die Salze des Kaliums und Natriums mischten sich nicht in nachweisbaren Mengen, ebenso nicht die Ammonium- und Natriumsalze. Weder eine Steigerung der Krystallisationstemperatur, noch eine Vergröfserung der Molekularcomplexe führten eine Mischbarkeit herbei. Dasselbe gilt für die Salze des Lithiums und Kaliums, sowie für die des Lithiums und des Natriums. Die drei Metalle Kalium, Natrium und Lithium gehören also nicht derselben isomorphen Gruppe an.

A. A. Noyes und C. W. Hapgood[1]). Isomorphismus von Thallium- und Diphenyljodoniumnitrat. — Die von V. Meyer beobachtete weitgehende Analogie zwischen den Salzen des Diphenyljodoniums und des Thalliums legte die Vermuthung nahe, dafs auch die entsprechenden Krystalle isomorph sein würden. Als zur Untersuchung am meisten geeignet wurden die leicht rein zu erhaltenden Nitrate ausersehen. Die Methode war die von Retgers angegebene, nach welcher als Kriterium des Isomorphismus zweier Salze ihre Fähigkeit, in allen Verhältnissen zusammenzukrystallisiren, benutzt wird. Es wurden Lösungen mit wechselnden Verhältnissen beider Componenten hergestellt und der Krystallisation überlassen. Dabei ergab sich, dafs beide Salze immer getrennt ausfielen; die erhaltenen beiden Krystallgattungen konnten durch das specifische Gewicht (nach der Schwimmmethode) ohne Mühe getrennt werden. Die Vermuthung, dafs Isomorphie vorliegen könnte, wurde also nicht bestätigt.

G. Linck. Beitrag zu den Beziehungen zwischen dem Krystall und seinem chemischen Bestande[2]). — Der Verfasser sucht in der vorliegenden Arbeit die Gesetzmäfsigkeiten des periodischen Systems der Elemente (und chemischen Verbindungen) auch auf die morphologischen und physikalischen Eigenschaften der Krystalle von Elementen und Verbindungen auszudehnen. Ordnet

[1]) Chem. News 74, 217. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 193—200.

man die Elemente der Reihe nach (katamer) an, so ergiebt sich in der That, dafs überall zwischen den Krystallen der katameren Elemente und ihrer analogen Verbindungen Aehnlichkeit in morphologischer und physikalischer Hinsicht vorhanden ist. Weiter ordnen sich die geometrischen und physikalischen Constanten in gleicher Weise katamer an, wie die Atomgewichte der in analogen Verbindungen wechselnden Elemente. Diese Erscheinung wird als „katamere Eutropie“ bezeichnet. In Bezug auf Einzelheiten der Arbeit mufs auf das Original verwiesen werden. — Wenn der Verfasser für heteromorphe Modificationen Unterschiede der chemischen Eigenschaften annimmt, so ist das wohl ein Mifsverständnifs, indem Substanzen wie Diamant und Graphit doch nun und nimmermehr heteromorphe Modificationen, sondern chemisch ganz verschiedene Körper sind, gerade wie Sauerstoff und Ozon, rother und gelber Phosphor.

A. E. Tutton[1]). Ueber den Zusammenhang zwischen den krystallographischen Eigenschaften von isomorphen Salzen und dem Atomgewichte der darin enthaltenen Metalle. — Die sehr ausgedehnte Arbeit beschäftigt sich mit den Volumen- und optischen Beziehungen der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze der monosymmetrischen Reihe von Doppelsulfaten der Form $R_2M(SO_4)_2 . 6H_2O$, deren morphologische Eigenschaften bereits früher[2]) von demselben Forscher untersucht wurden. Es konnte das früher erhaltene Resultat durchaus bestätigt werden, dafs das Alkalimetall einen vorherrschenden Einflufs auf die Bestimmung des krystallographischen Charakters der Salze ausübt, während der Einflufs des zweiten Metalles relativ sehr gering ist. Die gesammten krystallographischen der dasselbe zweite Metall *M* enthaltenden Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze sind in jeder derartigen Gruppe der Reihe Functionen des Atomgewichts des darin enthaltenen Alkalimetalles, und zwar ist die Aenderung der Eigenschaften gröfser, wenn Rubidium durch Cäsium, als wenn Kalium durch Rubidium ersetzt wird, schreitet also schneller fort als die Zunahme des Atomgewichts. Besonders hervorzuheben ist noch, dafs die drei Salze des Kupfers in Folge des verschiedenen chemischen Charakters dieses Metalles wesentlich andere Eigenschaften zeigen als die Salze des Zinks, Eisens, Nickels, Kobalts, Mangans und Cadmiums. In sich zeigt die Kupfergruppe aber genau den gleichen Einflufs des Alkalimetalles wie die andern.

---

[1]) Zeitschr. Kryst. **27**, 113—251; Chem. Soc. J. **69**, 344—525. — [2]) Zeitschr. Kryst. **21**, 491 (1893).

Das Kaliummangansulfat und Kaliumcadmiumsulfat sind übrigens noch nicht dargestellt, ihre krystallographischen Eigenschaften konnten jedoch auf Grund der aufgefundenen Regelmäfsigkeiten mit grofser Sicherheit vorhergesagt werden.

A. E. Tutton [1]). Vergleichung der Resultate der Untersuchungen über die einfachen und doppelten Kalium, Rubidium und Cäsium enthaltenden Sulfate. — Die Ergebnisse der vorstehend referirten Arbeit über die Doppelsulfate werden in der vorliegenden Abhandlung mit denjenigen in Vergleich gezogen, die Tutton bei früherer Gelegenheit [2]) durch die Untersuchung der einfachen Alkalisulfate gewonnen hatte. In beiden Fällen ergab sich, dafs das Alkalimetall einen vorherrschenden Einflufs auf die gesammten physikalischen und krystallographischen Eigenschaften der Sulfate besitzt; überall liegen die Constanten des Rubidiumsalzes zwischen denen der entsprechenden Kalium- und Cäsiumverbindung. Eine Zunahme des Atomgewichts bewirkt eine Verminderung der specifischen Refraction und Dispersion, und zwar ist dieselbe gröfser, wenn Kalium durch Rubidium als wenn Rubidium durch Cäsium ersetzt wird; die molekulare Refraction und Dispersion nehmen dagegen zu, und zwar hier mehr beim Uebergang von Rubidium zum Cäsiumsalz, als von Kalium zum Rubidiumsalz. Das specifische Volumen der Alkalisulfate ist das gleiche im einfachen Salz wie im Doppelsalz. Besonders hervorzuheben ist hier ferner folgendes Resultat. Während das Molekularvolumen der einfachen Sulfate kleiner ist als die Summe der Atomvolumina, sogar kleiner als das Atomvolumen des betreffenden Alkalimetalles allein, mithin eine starke Volumencontraction bei der Bildung des Salzes eintritt, die Molekularvolumina der Doppelsalze sich hingegen additiv aus denen der beiden einfachen Sulfate zusammensetzen. Eine chemische Bindung der Componenten würde demnach im Doppelsalz zwischen den einfachen Sulfaten nicht anzunehmen sein, sondern nur eine Nebeneinanderlagerung der einfachen Moleküle.

A. E. Tutton [3]). Ueber das Wesen der Einheit der Krystallstructur. — Die aus den Untersuchungen über die einfachen und Doppelsulfate der Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium gewonnenen Resultate wurden von Tutton benutzt, um allgemeinere Schlüsse zu ziehen über die Art des Aufbaues der Krystalle, sowie

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 27, 252—265. — [2]) Daselbst 24, 1. — [3]) Daselbst 27, 266—284.

über das Zustandekommen der optischen und sonstigen physikalischen Eigenschaften derselben.

F. Rinne[1]). Ueber Krystalltypen bei Metallen, ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen.

J. W. Retgers[2]). Beiträge zur Kenntnifs des Isomorphismus. IX und X. — Der Umstand, dafs sowohl ein grofser Theil der Elemente, wie auch ihrer einfachsten Verbindungen entweder dem regulären oder dem hexagonalen Krystallsystem angehören, führt Rinne zu der Vermuthung, dafs man die Krystallformen der Metalle auch in ihren Oxyden, Sulfiden, Hydroxyden und Halogenverbindungen wiederfinde. Retgers weist dagegen darauf hin, dafs auch chemisch ganz verschiedenartige Stoffe, wie z. B. Zinn und Hausmannit, gleichartige Krystallformen haben und dafs ein zufälliges Zusammentreffen der Elemente und ihrer Verbindungen im regulären oder hexagonalen System um so weniger erstaunlich wäre, als 85 Proc. der Elemente, 88 Proc. von den zweiatomigen, 53 Proc. von den dreiatomigen und 40 Proc. von den vieratomigen Verbindungen jenen beiden Systemen angehören. Je höher die Atomzahl eines Moleküls ist, desto niedriger ist im Allgemeinen die Krystallsymmetrie. Retgers führt daher die Uebereinstimmung zwischen den Krystallformen der Metalle und ihrer Oxyde u. s. w. weniger darauf zurück, dafs die letztere durch die erste bestimmt wird, sondern vielmehr darauf, dafs beide vermöge ihrer chemischen Einfachheit hochsymmetrische Krystallformen besitzen. Retgers theilt ferner eine Anzahl Bestimmungen mit, die er zur Widerlegung der Ansicht ausgeführt hat, dafs isomorphe Körper auch chemische Verbindungen in bestimmten Verhältnissen bilden könnten. Dieselben erstrecken sich auf die Krystallgemische von Kobalt- und Eisenvitriol, Eisen- und Kupfervitriol, Zink- und Kupfervitriol, Bittersalz und Kupfervitriol.

P. Orloff[3]) hat die „Veränderungen der Krystallform des Chlornatriums in der Abhängigkeit von Zusammensetzung und Eigenschaften der Lösungen, aus denen es sich abscheidet“, untersucht und das Auftreten von Octaëdern oder abgestumpften Würfelecken aufser beim Zusatz von Harnstoff zur wässrigen Lösung noch als Folge von Beimischung eines der nachstehenden Körper unter besonders einzuhaltenden Bedingungen der Temperaturverhältnisse beobachtet: HCl, $NaCl$, $CaCl_2$, Fe_2Cl_6, Al_2Cl_6, Cr_2Cl_6, $MnCl_2$, $NiCl_2$,

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **14**, 522—534. — [2]) Daselbst, S. 1—52; **15**, 529—587; Ref. Zeitschr. Kryst. **26**, 636—637. — [3]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **28** [I], 715—774.

$CdCl_2$, $HgCl_2$, $SnCl_2$, $PbCl_2$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, ferner: Natriumphosphat und -borat bei Gegenwart der freien Säuren, endlich noch Glycocoll und ein Gemisch von weinsaurem Antimon-Natrium und -Baryum. Er vermuthet einen Zusammenhang dieser Erscheinungen mit den Verbindungen, in denen das Salz vor seiner Ausscheidung gestanden haben könnte, den Hydraten oder Doppelsalzen.

W. Ortloff[1]). Beitrag zur Kenntnifs eutropischer Reihen. — Durch die Untersuchungen von Tutton[2]) und von Muthmann[3]) ist für einige Reihen isomorpher Salze der Nachweis geliefert, dafs die Eigenschaften derselben sich in der gleichen Reihenfolge ändern, wie die Atomgewichte der darin enthaltenen Metalle. Ortloff unternahm nach diesem Gesichtspunkte eine möglichst eingehende Prüfung der Eigenschaften der Elemente der Berylliumreihe (Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium und Quecksilber) und ihrer Salze. Die Metalle selbst krystallisiren alle hexagonal (für Quecksilber fraglich), die Axenverhältnisse nehmen mit dem Atomgewicht zu, nur für Zink wurde bisher ein zu hoher Werth gefunden, der aber möglicherweise auf ungenauen Messungen beruht. Die Brechungsexponenten und Refractionsäquivalente nehmen zu (für Zink allein ist der Werth zu grofs). Ebenfalls nehmen zu die specifischen Gewichte und die Molekularvolumina, wobei jedoch Magnesium durch einen viel zu hohen Werth aus der Reihe fällt. Für die anderen angeführten physikalischen Eigenschaften sind keinerlei Abweichungen von der Reihenfolge des periodischen Systems zu constatiren. Es nehmen regelmäfsig ab die Schmelzpunkte, die Siedepunkte, specifischen Wärmen, Verbrennungswärmen, die Leitfähigkeiten für Wärme, Elektricität und Schall. Eine Zunahme zeigen die linearen Ausdehnungen. Bis auf drei Ausnahmefälle wird also die vermuthete Regelmäfsigkeit von den Elementen erfüllt. Die Untersuchung erstreckt sich weiter auf die Sulfide, Oxyde, Chloride, Bromide, Bromate, Doppelhaloïdsalze, Carbonate, Sulfate, Selenate, Doppelsulfate und Selenate, Aluminate und Silicate der Berylliumgruppe und der Eisengruppe (Eisen, Kobalt, Nickel), weil die Salze der letzteren häufig sich denen der ersteren anschliefsen. Es ergab sich dabei Folgendes: 1. die eutropischen Reihen der Metalle der Berylliumgruppe zeigen mit zunehmendem Molekulargewicht ein Wachsen der Brechungsexponenten, des specifischen Gewichts, des Molekularvolumens und der Refractionsäquivalente, dagegen eine Ab-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 201—227. — [2]) Zeitschr. Kryst. 21, 491; 24, 1. — [3]) Daselbst, 22, 527.

nahme der Härte und der specifischen Wärme. Für die hexagonalen Reihen findet in der Regel mit einer Vergröfserung des Molekulargewichts eine Vergröfserung der *c*-Axe statt, ist dies nicht der Fall, so läfst die Reihe auch in irgend einer anderen Eigenschaft (Molekularvolumen, Härte) ein abweichendes Verhalten erkennen. In den monoklinen Reihen ist eine Abnahme der *a*- und eine Zunahme der *c*-Axe festzustellen, desgleichen nimmt auch der Winkel β und der Winkel der optischen Orientirung zu. 2. Die eutropischen Reihen der Metalle der Eisengruppe zeigen mit zunehmendem Molekulargewichte ein Wachsen der Brechungsexponenten und des specifischen Gewichts, dagegen eine Abnahme des Molekularvolumens, der Refractionsäquivalente und der Härte. Für die hexagonalen Reihen findet mit Vergröfserung des Molekulargewichts eine Abnahme der *c*-Axe statt. Die monoklinen Reihen lassen eine Abnahme der *a*- und eine Zunahme der *c*-Axe erkennen, während der Winkel β und der Winkel der optischen Orientirung abnimmt. Es ergiebt sich daraus, dafs im Allgemeinen die eutropischen Beziehungen in den Reihen vorhanden sind, die auftretenden Ausnahmen lassen sich wahrscheinlich in allen Fällen auf fehlerhafte Messungen oder ungeeignete Materialien zurückführen.

S. Surawicz [1]). Zur Kenntnifs der physikalischen Eigenschaften der wasserfreien und wasserhaltigen Verbindungen. — An der Hand einer grofsen Zahl von Beispielen wird gezeigt, dafs die wasserfreien Verbindungen im Allgemeinen einen höheren Grad von Symmetrie aufweisen, meist sogar einem höher symmetrischen Krystallsysteme angehören als die entsprechenden wasserhaltigen. Die wenigen Fälle, wo die Symmetrie der Hydrate eine höhere ist, lassen sich wahrscheinlich durch Verschiedenheiten in der molekularen Structur der Verbindungen erklären. Ein solcher Fall liegt z. B. vor für ZnO, das dem hexagonalen, und $Zn(OH)_2 . H_2O$, das dem regulären System angehört.

A. Bogorodzni gelangte durch mikroskopische Untersuchung der „Kryohydrate“ [2]) zu einer Bestätigung der Folgerungen Offer's [3]) und der Beobachtungen von Ponsot [4]), mithin auch zum Fallenlassen der chemischen Individualität dieser Körper.

W. Müller-Erzbach. Die durch äufseren Feuchtigkeitsdruck gemessene Zersetzungsspannung wasserhaltiger Salze und die Con-

---

[1]) Zeitschr. Kryst. **26**, 630; Ber. **27**, 1306—1316. — [2]) Landw. Vers.-Stat. **28** [I], 1—10. — [3]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) **81**, 1058. — [4]) Bull. soc. chim. (3) 13—14.

stitution des gebundenen Wassers [1]). — Der Verfasser hat die Zersetzungsspannung krystallwasserhaltiger Salze dadurch ermittelt, dafs er von Schwefelsäuren verschiedener Verdünnungen diejenige aufsuchte, mit welcher, in den gleichen Raum eingeschlossen, das fragliche Salz sich im Gleichgewichte zeigte. Aus dem Volumgewichte der Schwefelsäuren wurde dann mit Hülfe der Messungen Regnault's die Tension des Wasserdampfes abgeleitet. Es zeigten sich bei den Messungen vielfach die bekannten Erscheinungen, dafs von gewissen Salzen nicht das gesammte Krystallwasser mit constantem oder sich stetig änderndem Drucke abgegeben wird, sondern dafs sich vielmehr häufig plötzliche Druckänderungen dann ausbilden, wenn die abgegebene Wassermenge zur ursprünglich vorhandenen in einer einfachen stöchiometrischen Beziehung steht. Aehnliche Erscheinungen werden beobachtet, wenn entwässerte Salze aus feuchter Luft wieder Wasser aufnehmen. Den vom Verfasser aus seinen Beobachtungen gezogenen Schlüssen wird man nicht immer ganz zustimmen können.

H. Arctowski. Ueber künstliche Dendriten [2]). — Der Verfasser beschreibt Dendriten von Quecksilberoxychlorid, die sich bildeten, als Marmorstücke lange Zeit auf Quecksilberchloridlösungen verschiedener Concentration eingewirkt hatten.

H. Vater [3]). Ueber den Einflufs der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonats. — Die Arbeit beschäftigt sich mit dem Auftreten der „Krystalliten“ genannten scheibenförmigen Gebilde in Calciumcarbonatlösungen. Diese eigenthümlichen, im Aufbau der einzelnen kleinsten Partikeln krystallinischen, in der Gesammtform durch ihre krummen Flächen aber an amorphe oder organische Gebilde erinnernden Krystallisationsproducte scheiden sich aus Calciumbicarbonatlösungen häufig neben den Kalkspathkrystallen ab. Sie wachsen unter stetiger Aenderung ihrer Form bis zu einem Maximum und lösen sich dann bei weiterem Fortgang der Krystallisation von selbst wieder auf, während die Kalkspathkrystalle weiter wachsen. Vater gelangt auf Grund von Messungen der physikalischen Constanten der Krystalliten und durch Festlegung der Bedingungen für ihr Auftreten zu der Anschauung, dafs die Krystalliten aus einem Molekulargemische bestehen, welches von beträchtlich an Menge vorwaltender Kalkspathsubstanz und einer an Menge vollkommen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 135—154. — [2]) Zeitschr. anorgan. Chem. 12, 353—357. — [3]) Zeitschr. Kryst. 27, 477—504.

zurücktretenden, analytisch bisher noch nicht nachweisbaren farblosen Substanz gebildet wird.

H. Vater[1]). Das Wesen der Krystalliten. — Zunächst wird an der Hand der vorliegenden Literatur der Begriff des Wortes „Krystallit“ vorläufig festgelegt, als ein mit der Fähigkeit zu wachsen versehenes krummflächiges Gebilde, wie dies auch bereits von O. Lehmann und J. W. Retgers geschehen ist. Die bisherigen Untersuchungen über die Natur der Krystalliten führen alle zu dem Resultate, dafs dieselben niemals chemisch homogene Substanzen, sondern stets Molekulargemische sind. Hieraus erklärt sich auch ihre eigenthümliche Form. Während die Einzelbausteine regelmäfsig krystallinisch sind, vermag sich in Folge der verschiedenen Krystallisationskräfte der Componenten doch keine krystallinische Gesammtform zu bilden, wie bei den Mischkrystallen, und es treten daher runde Flächen auf und Gebilde, die an organische Formen erinnern. Zwischen den letzteren und den eigentlichen Krystallen, nicht aber zwischen diesen und den amorphen Substanzen wäre daher auch wohl den Krystalliten der Platz anzuweisen. Gleichzeitig gewinnt man so einen Einblick in die Gründe, die aus Molekulargemischen rein krystallinischer Substanzen die runden Formen organischer Gebilde, z. B. der Knochen, entstehen lassen.

L. Wulff[2]). Zur Morphologie des Natronsalpeters. — Die Abhandlung bildet eine Vervollständigung der früheren[3]) Arbeiten desselben. Die Ergebnisse sind nur von speciell krystallographischem Interesse, so dafs von einer eingehenderen Berichterstattung abgesehen werden mufs.

H. P. Barendrecht[4]). Dimorphie des Eises. — Das Eis krystallisirt gewöhnlich hexagonal, wie dies besonders schön an den Schneekrystallen zu beobachten ist. Barendrecht will bemerkt haben, dafs aus Mischungen von Wasser mit organischen Substanzen, die erst bei sehr tiefen Temperaturen erstarren, durch starkes Abkühlen auch reguläre Eiskrystalle sich abscheiden. Isoliren konnte er dieselben freilich nur aus einer Acetaldehydlösung. Ob die erhaltene Krystallmasse aber reines Eis war, hat er nicht erwiesen. Die Behauptung, dafs Eis dimorph ist, dürfte daher noch mit Vorbehalt aufzunehmen sein.

M. Soboleff kam durch Vergleichung der Eigenschaften der

---

[1]) Zeitschr. Kryst. **27**, 505—512. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1896, 879—886. — [3]) Daselbst 1895, 715—733; 1896, 135—146. — [4]) Zeitschr. anorgan. Chem. **11**, 454—455.

krystallisirten „Phospho-12-Wolframsäure“ [1]) und ihrer Lösungen mit den gleichen Eigenschaften der Componenten zu dem Schlufs, dafs die zusammengesetzte Säure, sowie ihre Salze weder als isomorphe Mischungen [2]) noch als complexe Doppelsalze angesehen werden können. Gegen erstere Annahme sprechen die krystallographischen Constanten und die specifischen Gewichte der untersuchten Verbindungen, sowie ihre Beständigkeit bei Temperatursteigerungen. Die Lösungen wiederum zeigen im Allgemeinen nicht Eigenschaften complexer Ionen, da die charakteristischen Reactionen der Einzelbestandtheile auch in concentrirteren Lösungen erhalten bleiben. Mit der Verdünnung treten die additiven Eigenschaften noch mehr hervor — eine vollständige Dissociation wird jedoch nicht erreicht. Untersucht wurden zu diesem Zweck: die Leitfähigkeiten, Depressionen, Siedepunktserhöhungen, specifischen Gewichte der Lösungen und die Krystallformen, Dichten, Krystallwasserverluste und Löslichkeiten (in Wasser und Aether) der festen Körper. Eine Bestimmung der Ueberführungszahlen hätte die Frage am vollständigsten aufgeklärt.

F. G. Wiechmann [3]). Allotropie des Rohrzuckers. — Aufser der gewöhnlichen krystallinischen Modification giebt es noch eine zweite glasartige, amorphe, die sich zwar nicht chemisch, wohl aber physikalisch von der ersteren unterscheidet, vor Allem durch ihre gröfsere Löslichkeit in Wasser. Man erhält diese Modification, wenn krystallinischer Zucker geschmolzen, auf etwa 170° erhitzt und dann langsam abgekühlt wird. Wiechmann beobachtete, dafs der amorphe Zucker im Allgemeinen nicht freiwillig in den krystallinischen übergeht, es geschieht dies nur, wenn kleine Mengen (1:100000) Calciumoxyd, Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat beigemengt wurden. Die Rückverwandlung erfolgte dann in 8 bis 12 Tagen, und zwar so, dafs die Krystallisation an gewissen Stellen der Masse anfing und sich regelmäfsig von dort aus weiter verbreitete. Ein Einflufs des Lichtes auf die Umwandlung konnte nicht beobachtet werden.

W. A. Davis [4]). Morphotropische Beziehungen von β-Naphtolderivaten. — Davis bespricht die Aenderungen der Axen- und Symmetrieverhältnisse bei der Ableitung einiger Naphtolderivate aus einander und vergleicht dieselben mit den bei anderen Substitutionsproducten bisher aufgefundenen Resultaten.

---

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 28, 186—207. — [2]) Friedheim, Ber. 25, 1505, 1530, 2600. — [3]) Journ. Physic. Chemistry 1, 69—74. — [4]) Chem. News 74, 302—303.

W. J. Pope[1]). Die Brechungsconstanten krystallinischer Salze. — Weil die Krystalle gewöhnlich mehrere Brechungsindices besitzen, bleibt es die Frage, welcher derselben in den Formeln für die Molekularrefraction einzusetzen ist. Pope schlägt vor, bei den zweiaxigen Krystallen als mittleres Brechungsvermögen das arithmetische Mittel aus den drei Indices anzunehmen, bei den einaxigen Krystallen das Mittel aus der Summe des aufserordentlichen und des doppelten Werthes für den ordentlichen Brechungsindex. Die mit Hülfe dieser Werthe für über 100 Salze berechneten Molekularrefractionen stimmen mit den aus der Summe der Atomrefractionen erhaltenen bis auf Abweichungen von der Gröfse der Versuchsfehler überein. Die Molekularrefraction gelöster Salze hat einen anderen Betrag, wie die der entsprechenden Salzkrystalle.

G. Pacher[2]). Ueber die Volumenänderung des Thalliums beim Schmelzen und seine Wärmeausdehnung im flüssigen Zustande. — Die bisher vorliegenden Messungen von Toepler und von Omodei weichen erheblich von einander ab. Pacher unternahm daher eine Wiederholung beider Untersuchungsmethoden mit Anwendung einiger Vorsichtsmafsregeln. Nach dem Vorgange von Toepler benutzte er ein Dilatometer, welches mit Paraffin beschickt war, nach der Methode von Omodei ein solches, in welchem das flüssige Metall selbst als Indexflüssigkeit diente. Um die Oxydation des Thalliums hierbei zu vermeiden, wurde der Apparat so eingerichtet, dafs das Metall nur mit einer Wasserstoffatmosphäre in Berührung kam. Die von ihm erhaltenen Werthe sind folgende: Ausdehnungscoëfficient des flüssigen Thalliums = 0,000128, Volumenänderung in Procenten beim Schmelzen = 3,22, desgleichen in Cubikcentimetern pro Gramm = 0,00276 resp. 0,00249. Diese Zahlen schliefsen sich den Messungsresultaten von Toepler näher an, als denen von Omodei.

P. Freuchen und V. Poulsen[3]). Ein Zusammenhang zwischen den Ausdehnungscoëfficienten und den Schmelzpunkten fester Grundstoffe. — Das Product aus der absoluten Temperatur des Schmelzpunktes T und dem Ausdehnungscoëfficienten α soll für eine Reihe von Grundstoffen den constanten Werth 2036 ergeben, wie an der Hand einer Tabelle dargethan wird. Antimon, Wismuth, Zinn, Schwefel und Phosphor folgen der Regel offenbar

---

[1]) Chem. News 74, 268—269; Chem. Soc. J. 69, 1530. — [2]) Nuov. Cim. [4] 2, 143—155; Ref. Ann. Phys. Beibl. 20, 359. — [3]) Nyt Tidsskrift Fysik ok Kemi 1896, 1, 45; Ref. Chemikerzeit. 20, Rep. 125.

nicht. Von Pictet wurde die Formel aufgestellt: $\alpha T =$ const. $\sqrt[3]{v}$, wo v die Anzahl Moleküle in der Raumeinheit darstellt. Gilt nun thatsächlich die erwähnte Gleichung $\alpha T =$ const. auch, so würde daraus folgen, dafs auch $\sqrt[3]{v}$ und mithin v selbst für alle Grundstoffe dasselbe sein mufs.

M. Altschul [1]). Ueber die Gefrierpunkte einiger Flüssigkeiten. — Die Resultate der Messungen sind folgende: 1. Tritt in der aromatischen Reihe eine Methylgruppe ein, so wird der Gefrierpunkt herabgedrückt (z. B. Toluol erstarrt bei -100^0 nicht, Benzol dagegen bei $+4^0$). 2. Substituirt man die Wasserstoffatome der eintretenden Methylgruppe durch Chlor, so steigt der Erstarrungspunkt, und zwar für das erste Chloratom mehr als für die folgenden. 3. Das von Baeyer beobachtete Alterniren des Schmelzpunktes in homologen Reihen hat sich auch bei sehr niedrig erstarrenden Substanzen bestätigt. (Propionsäure -24^0, Essigsäure $+16{,}5^0$, normale Buttersäure -10^0.) 4. Je symmetrischer das Molekül isomerer Verbindungen ist, um so höher liegt der Gefrierpunkt. 5. Die Gefrierpunkte von Alkohol-Wassergemischen bilden eine regelmäfsige Function von der Zusammensetzung derselben.

S. W. Holman, R. R. Lawrence und L. Barr [2]). Schmelzpunkte einiger Metalle. — Ausgehend von dem Werthe, den Holborn und Wien für die Schmelztemperatur des Goldes angeben, bestimmten sie die Schmelzpunkte einiger Metalle. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

Gold (nach Holborn und Wien) . .	1072°
Aluminium	660°
Silber	970°
Kupfer	1095°
Platin	1760°

Alle Metalle waren aufserordentlich rein bis auf das Platin, das bis zu 0,5 Proc. Verunreinigungen enthalten mochte.

F. W. Clarke [3]). Eine empirische Beziehung zwischen Schmelzpunkt und kritischer Temperatur. — In dem Temperaturintervall vom absoluten Nullpunkte bis zu dem Schmelzpunkte sind die Substanzen fest, im Intervall vom Schmelzpunkte bis zur kritischen Temperatur flüssig. Clarke stellte nun auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials das Verhältnifs beider Intervalle für

[1]) Zeitschr. f. Kälteindustrie 3, 166—169; Ref. Ann. Phys. Beibl. 20, 858—859. — [2]) Phil. Mag. 42, 37—51; Ref. Sill. Am. Journ. [4] 1, 395. — [3]) Americ. chem. J. 18, 618—621; Ref. Chem. Centr. 67, II, 462.

eine Anzahl von Substanzen fest. Für Stickstoff, Kohlenoxyd, Argon, Methan, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Benzol und Eisessig sind beide Intervalle nahe gleich. Das Verhältniſs des flüssigen Intervalles zum festen ist für die Stickstoffverbindungen (Cyan, Stickstoffdioxyd, Stickstoffoxyd und Oxydul) etwa 0,7, für o-, m-, p-Xylol, Chlorbenzol, Brombenzol und Jodbenzol nahezu 1,8; für Schwefelkohlenstoff 0,41, für Aether 2,06. Für die übrigen Stoffe schwankt es zwischen 1,2 und 2.

R. Demerliac. Anwendung der Clapeyron'schen Formel auf den Schmelzpunkt des Benzols [1]. — Die Versuche bezwecken eine Prüfung der Formel für weitere Grenzen des Druckes, als dies bisher bei den Messungen von Ferche [2] und de Visser [3] geschehen war. Der Druck, unter welchem das Benzol stand, wurde mittelst eines geaichten Metallmanometers bestimmt, die Temperatur auf bolometrischem Wege aus der Widerstandsänderung einer miteingeschlossenen Spirale von weichem Eisendraht. Es ergab sich, daſs einer Druckzunahme von 1 Atm. im Intervalle von 1 bis 10 Atm. eine Erhöhung der Schmelztemperatur um 0,0294° entspricht. Aus der Formel berechnete Demerliac den theoretischen Werth 0,02936°. Leider ist diese Angabe ohne jede Bedeutung, da nicht erwähnt wird, welche Daten für Schmelzwärme und Volumenänderung beim Schmelzen eingesetzt wurden, und ein Uebereinstimmen zwischen Theorie und Versuch nicht wunderbar ist, sofern man sich die Factoren für die Berechnung eigens zu diesem Zwecke aussuchen kann. Uebrigens giebt Demerliac zum Schlusse an, daſs die Formel nur innerhalb der angegebenen Grenzen stimmt, darüber hinaus gilt sie nicht mehr (?).

F. Auerbach. Die Härtescala im absoluten Maſse [4]. — Der Autor schlägt an Stelle der bekannten Mohr'schen Scala die folgende vor:

	Wachs	?		Scheelit	?
	Graphit	?		Schwerster Silicatflint	170
1.	Talk . . . etwa	5		Leichter Flint	210
	Gyps	14	5.	Apatit	237
2.	Steinsalz	20	6.	Adular	253
	Sylvin	?		Borosilicatcrown	274
	Glauberit	?	7.	Quarz	308
	Hornblei	?	8.	Topas	525
3.	Kalkspath	92	9.	Korund	1150
4.	Fluſsspath	110	10.	Demant	?

[1]) Compt. rend. **122**, 1117—1118. — [2]) Ann. Phys. **44**, 265. — [3]) Dissert. Utrecht 1892. — [4]) Ann. Phys. **58**, 357—380.

Die Einreihung von Wachs und Gläsern erscheint wenig glücklich, da diese Substanzen keine chemischen Individuen sind.

W. Spring. Ueber den Einfluſs der Zeit auf das Zusammenschweiſsen gepreſster Kreide [1]. — Vollkommen weiſse und ganz trockene senonische Kreide wurde während einiger Augenblicke einem Drucke von 6000 bis 7000 Atmosphären unterworfen, worauf sie nur einen sehr unvollkommenen Zusammenhang zeigte und zerreiblicher war, als die weichste Schreibkreide. Als dann aber dieselbe Kreide 17 Jahre lang einem Drucke ausgesetzt gewesen war, bei welchem Stahl plastisch geworden war, war der gepreſste Kreidecylinder auſsen so hart wie Marmor, innen zwar weniger hart, aber doch so hart, daſs man nicht mehr damit schreiben konnte. An der Oberfläche, welche den stärksten Druck ausgehalten hatte, war die Substanz deutlich krystallisirt, unter dem Mikroskop erkannte man die Spaltungsflächen, und die Splitterchen erwiesen sich anisotrop. Interessant ist noch, daſs das Eisen des pressenden Stahlcylinders 1 bis $1^1/_2$ mm tief während der 17 Jahre in die Kreide hineindiffundirt war, wodurch diese ockergelb gefärbt erschien, während sie im Innern schneeweiſs geblieben war.

Specifische Wärme — Thermochemie.

P. Suboff bestimmte die „Wärmecapacitäten verschiedener Gläser“ [2], insbesondere solcher, die bei der Herstellung von Thermometern verwandt werden, und deren specifische Wärmen für calorimetrische Messungen von Bedeutung sind. Er erhielt für:

	specifische Wärme
Französisches Hartglas (Thermometer von Bodin) . .	0,1869
Jenaer Glas 59 III	0,1978
Jenaer Normalglas	0,1936
Französisches hartes Krystallglas (15,5 Proc. PbO) . .	0,1661
Flintglas (44,7 Proc. PbO)	0,1234

Andauernde Erhitzung (verre recuit) zeigte keinen in Betracht kommenden Einfluſs auf die beobachteten Werthe.

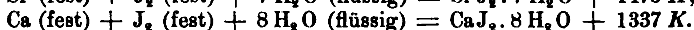
H. Le Chatelier. Ueber die Bildungswärme einiger Manganverbindungen [3]. — Die zu untersuchenden Manganverbindungen wurden in der calorimetrischen Bombe mit überschüssiger Kohle zu Manganoxyduloxyd verbrannt. So ergaben sich die folgenden

[1] Zeitschr. anorgan. Chem. **11**, 160—164. — [2] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **28**, Phys. Abth., 22—33. — [3] Compt. rend. **122**, 80—82.

Bildungswärmen: $Mn_3O_4 = 3280\,K$; $Mn_3C + 104\,K$ (wobei der Kohlenstoff als Demant angenommen wurde); $MnO = 908\,K$; $MnO_2 = 1260\,K$; $MnCO_3$ (Mineral) $= 276\,K$, also bedeutend höher, wie für gefälltes, ganz wie bei den entsprechenden Eisenverbindungen; $MnSiO_3 = 54\,K$.

Tassilly. Ueber die krystallisirten Strontium- und Calciumjodide [1]. — Für krystallisirtes $SrJ_2 . 7\,H_2O$ wurde die Lösungswärme $-44{,}7\,K$ gefunden, für $CaJ_2 . 8\,H_2O$ $+17{,}35\,K$. Hieraus folgt:


Sr (fest) + J_2 (fest) + $7\,H_2O$ (flüssig) = $SrJ_2 . 7\,H_2O$ + 1473 *K*;

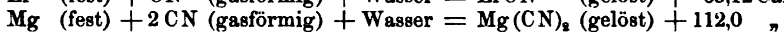

Ca (fest) + J_2 (fest) + $8\,H_2O$ (flüssig) = $CaJ_2 . 8\,H_2O$ + 1337 *K*.

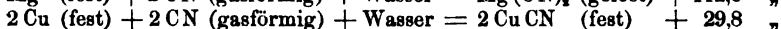
Berthelot. Ueber die thermochemische Bestimmung des Aequivalentes der Säuren und Basen [2]. Der Autor erörtert ausführlich die bekannten thermischen Erscheinungen, welche bei der Neutralisation starker und schwacher ein- und mehrbasischer Säuren und Basen zur Beobachtung gelangen.

Guntz und Ferée. Lösungswärme des Mangans in verdünnter Salzsäure [3]. — Während Thomsen für geschmolzenes Mangan die Lösungswärme +49,7 Calorien gefunden hatte, ermittelten die Autoren für pyrophores Mangan +53,2 und für erhitzt gewesenes und deshalb nicht mehr pyrophores Mangan +52,8 Calorien. Dieser Unterschied von 3,5 Calorien ist mit auf Rechnung der hervorstechenden Affinitätserscheinungen des pyrophoren Metalles zu setzen.

R. Varet. Untersuchungen über die Cyanide von Lithium, Magnesium und Kupfer [4]. — Der Verfasser hat die folgenden Wärmetönungen gemessen:


Li (fest) + CN (gasförmig) + Wasser = LiCN (gelöst) + 65,12 Cal.


Mg (fest) + 2 CN (gasförmig) + Wasser = $Mg(CN)_2$ (gelöst) + 112,0 „


2 Cu (fest) + 2 CN (gasförmig) + Wasser = 2 CuCN (fest) + 29,8 „

Der Verfasser glaubt aus diesen Zahlen und aus denen für die Bildung des Kupferchlorürs herleiten zu können, warum sich Cyankupfer in concentrirter Salzsäure löst und durch Wasser oder Alkali unverändert wieder gefällt wird. Ebenso werde Bromwasserstoff aus dem Oxydulsalz durch Cyanwasserstoff unter Entwicklung von 10,8 Calorien verdrängt, während umgekehrt Cyanwasserstoff unter Bildung von 3,2 Calorien durch Jodwasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Die *wahren* Gründe für diese Erscheinungen sind bekanntlich ganz anderer Art.

---

[1] Compt. rend. **122**, 82—84; Bull. soc. chim. **15**, 205—206. — [2] Ann. chim. phys. [7] **7**, 283—288. — [3] Bull. soc. chim. [3] **15**. 132. — [4] Daselbst, S. 206—208.

P. Zuboff[1]) hat die „Verbrennungswärmen einiger organischer Verbindungen" nach dem Verfahren von Berthelot bestimmt. Der Werth für Naphtalin stimmt mit dem von Berthelot gefundenen auf 0,15 Proc. überein:

1 Mol. Naphtalin	1242,4 Cal.	$C_{10}H_8$
Symmetrische fumaroïde Dimethylbernsteinsäure	675,29	$C_6H_{10}O_4$
Anhydrid der symmetrischen maleïnoiden Dimethylbernsteinsäure	604,34	$C_6H_8O_3$
Symmetrische Dimethyladipinsäure	979,71	$C_8H_{14}O_4$
Dimethyldioxyadipinsäure	897,89	$C_8H_{14}O_6$
Symmetrische Tetramethylendicarbonsäure	639,76	$C_6H_8O_4$
Hexahydrocuminsäure	1409,25	$C_{10}H_{18}O_2$
Dinitrodiisoamyl (Konowaloff)	1513,61	$C_{10}H_{20}(NO_2)_2$
Nitromesitylen	1216,66	$C_9H_{11}NO_2$
ω-Nitromesitylen	1206,33	
Dinitromesitylen	1286,71	$C_9H_{10}(NO_2)_2$
ω-o-Dinitromesitylen (Konowaloff)	1165,86	

P. Rivals. Thermochemische Studien über o-Chlorbenzoësäure und einige ihrer Derivate[2]). — Wenn man einerseits die Chlorbenzoësäure mit der Benzoësäure, und andererseits diese beiden Säuren mit Essig- und Chloressigsäure vergleicht, so ergiebt sich die folgende Zusammenstellung der Bildungswärmen:

Acetaldehyd	57,1	
Acetylchlorid	64,7	= 57,1 + 7,6
Chloracetylchlorid	69,8	= 64,7 + 5,1
Benzaldehyd	25,6	
Benzoylchlorid	53,9	= 25,6 + 28,3
o-Chlorbenzoylchlorid	64,0	= 53,9 + 10,1

Beim Acetaldehyd wächst also die Bildungswärme ziemlich gleichmäſsig an, gleichgültig ob der Aldehydwasserstoff oder der Methylwasserstoff durch Chlor substituirt wird, während die Sachlage bei den aromatischen Verbindungen eine ganz andere ist.

F. Stohmann und Raymund Schmidt. Calorimetrische Untersuchungen. 35. Abhandlung. Ueber den Wärmewerth der Hippursäure, ihrer Homologen und der Anisursäure[3]). — Die Ergebnisse der calorimetrischen Untersuchung obiger Säuren, die die Fortsetzung einer früheren[4]) über Amidosäuren ist, sind in der folgenden Tabelle enthalten, die in der Columne 100*k* auch die von Franke[5]) bestimmten Affinitätsgröſsen enthält.

---

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **28** [I], 687—694. — [2]) Compt. rend. **122**, 480—482. — [3]) J. pr. Chem. [2] **53**, 345. — [4]) Daselbst [2] **49**, 483. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. **16**, 489.

		Wärmewerth bei constantem Druck		Bildungswärme	100 k
		gefunden Cal.	berechnet Cal.	Cal.	
Hippursäure	$C_9H_9NO_3$	1012,6	1010,5	143,9	0,0222
o-Tolursäure	$C_{10}H_{11}NO_3$	1168,2	1168,0	151,3	0,0192
m-Tolursäure	$C_{10}H_{11}NO_3$	1167,6	1167,7	151,9	0,0208
p-Tolursäure	$C_{10}H_{11}NO_3$	1168,1	1166,0	151,4	0,0199
Benzoylalanin	$C_{10}H_{11}NO_3$	1168,7	1167,1	150,8	0,0194
Benzoylsarkosin	$C_{10}H_{11}NO_3$	1180,9	1177,1	138,6	0,0499
Phenacetursäure	$C_{10}H_{11}NO_3$	1165,5	1166,2	154,0	0,0203
o-Toluylalanin	$C_{11}H_{13}NO_3$	1322,3	1324,6	160,2	0,0165
p-Toluylsäure	$C_{11}H_{13}NO_3$	1320,0	1322,6	162,5	0,0168
Anisursäure	$C_{10}H_{11}NO_4$	1135,7	1133,8	183,8	0,0161

Die Berechnung des Wärmewerthes der Hippursäure geschah in der Weise, daſs zum Wärmewerth des Benzamids (847,8 Cal.) der der Reaction — H + CH_2 . COOH entsprechende Wärmewerth (162,7 Cal.) zuaddirt wurde. Bei den Tolursäuren wurden zum Wärmewerth der Toluylsäuren 75,9 Cal. zugezählt, die dem Uebergang ins Amid entsprechen, und ferner, wie oben, 162,7 Cal. — Der Werth für Benzoylalanin ergiebt sich durch Addition von 156,6 Cal., um welche die Verbrennungswärmen der homologen festen Fettsäuren differiren, zum Werth für Hippursäure; analog sind die berechneten Werthe der Toluylalanine, der Phenacetursäure und der Anisursäure gefunden. — Beim Benzoylsarkosin sind zum Werth der Hippursäure 166,6 Cal., die einem an Stickstoff gebundenen Methyl entsprechen, zugezählt. — Die isomeren Tolursäuren zeigen im Gegensatz zu anderen Gruppen von Isomeren, bei denen sonst die o-Verbindung einen höheren Wärmewerth und eine gröſsere Affinitätsconstante zeigen, nahezu gleiche Verbrennungswärmen und Affinitätsgröſsen. — Benzoylalanin und Benzoylsarkosin zeigen fast dieselbe Differenz, wie Alanin und Sarkosin [1]). — o-Tolylalanin und p-Tolylalanin zeigen in den Verbrennungswärmen einen Unterschied, indem erstere eine gröſsere Verbrennungswärme besitzt; die Leitfähigkeiten sind aber beinahe gleich. Der Unterschied der Verbrennungswärmen der homologen Substanzen ist ähnlich, wie der zwischen Benzoë-

[1]) J. pr. Chem. [2] 44, 393.

säure und den drei Toluylsäuren oder zwischen Salicylsäure und den Oxytoluylsäuren, ca. 155 Cal. mit Ausnahme der homologen Alanine, die die Differenz 151,9 zeigen. — Der thermische Werth des Benzoyls bei der Bindung an Stickstoff wurde im Mittel zu 779,6 Cal. gefunden (Differenz der entsprechenden Benzoylverbindungen einerseits und denjenigen des Glycocolls, Alanins und Sarkosins andererseits). — Der thermische Werth des Toluyls bei der Bindung an Stickstoff ergiebt sich in gleicher Weise zu 933,4. — Im Anhange wird die Verbrennungswärme der Phenylessigsäure behandelt, die bei früheren Bestimmungen [1]) zu 933,2 Cal. gefunden wurde. Da diese Zahl im Vergleich mit den Wärmewerthen der Benzoësäure und der Phenylpropionsäure zu grofs erscheint, so wurden neue Bestimmungen mit einem Präparat, das durch Extraction der ammoniakalischen Lösung mit Aether von einer Verunreinigung befreit und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt war, ausgeführt. Der Wärmewerth wurde zu 930,1 Cal. bei constantem Volumen, zu 930,7 Cal. bei constantem Druck gefunden. Indessen wird der aus den Verbrennungswärmen der Benzoësäure und der Phenacetursäure berechnete Werth, 927,6 Cal., im Mittel für richtiger angesehen.

E. H. Griffiths und D. Marshall. Die latente Verdampfungswärme des Benzols [2]). — Das Gefäfs mit dem Benzol befand sich sammt einer langen Silberspirale im Calorimeter und war durch die Spirale mit einem auf niederer Temperatur gehaltenen Vacuum verbunden. Die Autoren liefsen aber die Temperatur des Calorimeters nicht durch das Verdampfen des Benzols sinken, sondern führten ihm die verbrauchte Wärme immer wieder dadurch zu, dafs sie durch einen im Calorimeter liegenden Widerstand einen elektrischen Strom hindurchschickten, dessen Wärmebildung natürlich genau bekannt war. Da das Calorimeter gegen Wärmeaufnahme oder -abgabe aus oder an die Umgebung gut geschützt war, so konnte aus der aufgewandten elektrischen Energie die verbrauchte Wärmeenergie berechnet werden. Aufserdem wurden noch Correcturen in Bezug auf das Rühren und den doch nicht ganz vermiedenen Wärmeaustausch angebracht. Für Benzol ergab sich zwischen 20 und 50° die latente Verdampfungswärme $L = 107{,}05 - 0{,}158\,t$.

W. Louguinine. Studie über die latenten Verdampfungswärmen der Flüssigkeiten [3]). — Augenscheinlich lassen sich thermo-

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 40, 134. — [2]) Phil. Mag. [5] 41, 1—37. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 7, 251—282.

chemische Daten am besten vergleichen, wenn man stets von Substanzen in Dampfform ausgeht, denn dieser Zustand ist für alle Substanzen der vergleichbarste. Praktisch jedoch kann dieser Zustand aus naheliegenden Gründen nur selten zum Ausgangspunkt gemacht werden, zur Berechnung aber mufs man die Verdampfungswärmen kennen. Angenähert läfst sich nun die Verdampfungswärme nach der Regel von Trouton oder Pictet berechnen, doch ist die Annäherung nur eine sehr grobe, wenn man für alle Substanzen immer die nämliche Constante benutzt. Für Gruppen chemisch zusammengehörender Körper lassen sich nun aber Gruppenconstanten aufstellen, bei deren Benutzung die berechneten Verdampfungswärmen den wahren schon sehr viel näher kommen. Der Autor hat sich deshalb die Aufgabe gestellt, möglichst viele solcher Gruppenconstanten zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit ist dies jedoch noch nicht geschehen, in dieser beschreibt der Verfasser vielmehr nur an der Hand einiger Abbildungen den Apparat und das Verfahren, aufserdem sind auch Controlversuche mit Wasser mitgetheilt. Bezüglich der Einzelheiten der sehr ausführlichen und sorgfältigen Arbeit mufs auf das Original verwiesen werden.

Berthelot. Thermochemische Beziehungen zwischen den isomeren Formen der gewöhnlichen Glucose [1]). — Im wasserfreien Zustande nimmt die α-Glucose beim Uebergang in die β-Glucose — 15,5 *K* auf, die γ-Glucose aber bei derselben Umwandlung — 6,7 *K*. In gelöstem Zustande sind die Wärmetönungen zu klein, um noch gemessen werden zu können.

Berthelot. Ueber die Lösungs- und Neutralisationswärmen der Campholensäuren [2]). — 1. Flüssige Campholensäure lieferte mit $^1/_2$ Aequivalent verdünntem Natron in Lösung neutralisirt 65 *K*, mit einem Aequivalent 132 *K*, während ein Ueberschufs von Natron keine weitere Wirkung ausübte. Sie verhält sich demnach als normale einbasische Säure. Directes Lösen der Säure in Natron gab 134 *K*, so dafs also die Lösungswärme sehr klein ist. — 2. Feste Campholensäure gab in Lösung neutralisirt 132 *K*, fest 100 *K*, so dafs die Lösungswärme 32 *K* beträgt. — 3. Campholsäure lieferte wegen der Schwerlöslichkeit nur angenäherte Zahlen. Die Neutralisationswärme der festen Säure ist 100 *K*, der gelösten zwischen 100 und 150 *K*.

Berthelot und Rivals. Neue Untersuchungen über die thermochemischen Beziehungen zwischen Aldehyden, Alkoholen

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 7, 51—57. — [2]) Daselbst S. 50—51.

und Säuren [1]). — Es ergaben sich für constanten Druck die folgenden Verbrennungswärmen: Saligenin 8460 *K*; Salicylaldehyd 8076 *K*; Brenzschleimsäure 4938 *K*; Furfurol 5598 *K*; Campholensäure 13 659 (flüssig 13 635) *K*; Campholsäure 14 092 *K*. Die Differenzen zwischen den zusammengehörenden Alkoholen, Aldehyden und Säuren sind also nicht constant; aus den vorliegenden und früheren Messungen ergiebt sich vielmehr, dafs sich beim Uebergang vom Aldehyd zum Alkohol unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff 130 bis 170 *K* entwickeln, während durch Aufnahme von einem Atom Sauerstoff bei der Oxydation zur Säure 488 bis 680 *K* frei werden.

Berthelot und Rivals. Ueber die Campholenlactone oder Campholenolide [2]). — Für das inactive Lacton $C_{10}H_{16}O_2$ wurde bei constantem Druck die Verbrennungswärme 13 512 *K* gefunden, während das linksdrehende 13 541 *K* ergab, so dafs also beide Verbrennungswärmen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen gleich sind.

Optische Erscheinungen.

Brechungs- und Drehungsvermögen.

Le Blanc [3]) untersuchte gemeinschaftlich mit Rohland den Einflufs, den die elektrolytische Dissociation, der Wechsel des Aggregatzustandes und des Lösungsmittels auf das Lichtbrechungsvermögen einiger Stoffe ausüben. — Durch eine grofse Zahl neuer Messungen an Säuren und ihren Salzen wurde die früher von Le Blanc ausgesprochene Ansicht bestätigt, dafs dem Wasserstoffion ein gröfseres Brechungsvermögen als dem Wasserstoffatom des nicht dissociirten Wasserstoffmoleküls zukomme. Die Verschiedenheit des Brechungsvermögens von Säuren und Salzen wird aber nicht allein durch die obige Verschiedenheit zwischen Wasserstoffion und -atom verursacht, vielmehr wird sie auch von der Natur des anderen Radicales beeinflufst. Für die Hydroxylgruppe konnte ein ähnlicher Unterschied wie für das Wasserstoffion bezw. -atom noch nicht nachgewiesen werden. Der Werth für das Brechungsvermögen eines einzelnen Ions liefs sich auf zweifachem Wege mit ziemlicher Uebereinstimmung berechnen. Für viele Salze ist der Uebergang aus dem festen in den gelösten Zustand

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 7, 29—47. — [2]) Daselbst, S. 47—50. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 261 ff.

mit einer Aenderung des Drehungsvermögens verbunden, welche theils ansteigend, theils abnehmend ist und einerseits durch die beim Auflösen eintretende Dissociation und andererseits durch den Einfluſs des Lösungsmittels verursacht wird. Der Einfluſs des Dissociationsgrades der Salze ergiebt sich klar aus einem Vergleich von Cadmium- und Quecksilbersalzen mit stark dissociirten Verbindungen. Ferner konnte experimentell gezeigt werden, daſs bei gleich bleibender Dissociation die Anwendung eines anderen Lösungsmittels auch schon eine Aenderung des Brechungsvermögens hervorruft.

W. H. Perkin[1]). Ueber das magnetische Drehungsvermögen, besonders der aromatischen Verbindungen. — Die sehr zahlreichen Messungen des magnetischen Drehungsvermögens wurden ausgeführt bei Temperaturen bis über 100°. Es ergab sich, daſs im Allgemeinen das Drehungsvermögen mit steigender Temperatur abnimmt, nur beim Wasser war eine Zunahme zu constatiren. Das Drehungsvermögen von Gemischen setzt sich additiv aus denjenigen der Componenten zusammen, sofern deren Drehungsvermögen nahezu gleich sind. Ist dies nicht der Fall, so bleibt das beobachtete Drehungsvermögen hinter dem berechneten zurück. Es scheint, als ob das polarisirte Licht sich unter den Molekülen zu seiner Fortpflanzung diejenigen aussucht, die ihm den kürzesten Weg ermöglichen. Für die Untersuchung des Drehungsvermögens von Lösungen ergiebt sich ferner die Regel, daſs man möglichst ein solches Lösungsmittel wählen muſs, welches das gleiche Drehungsvermögen hat, wie die gelöste Substanz. Das Drehungsvermögen ist eine ausgesprochen constitutive Eigenschaft. Die schwächsten Drehungen zeigen die gesättigten Ketten, es folgen die gesättigten Ringe, sowie die ungesättigten Ketten und Ringe. Der Einfluſs von Substitutionen ist sehr merklich. Im Allgemeinen scheint eine Vergröſserung des Moleküls auch die Drehung zu verstärken; so wirken die Substitutionen durch Alkyle, die Amidogruppe und deren Derivate. Werden Halogene, die Nitro- oder Carboxylgruppe eingeführt, so bewirkt dies im Gegentheil eine Schwächung. Perkin bringt dies damit in Beziehung, daſs Sauerstoff und wahrscheinlich auch die Halogene als Gase paramagnetisch sind und wohl auch im Molekül für sich ein negatives Drehungsvermögen ausüben. Die Gröſse des Einflusses der Substituenten hängt stark von der Constitution der ursprünglichen

---

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1025—1257; Zeitschr. physik. Chem. 21, 451—480, 561—670.

Moleküle ab. Im Allgemeinen gilt die Regel, dafs der Einflufs auf eine aromatische Verbindung dem auf eine entsprechende aliphatische gleich ist, multiplicirt mit der Anzahl der im Ringe vorhandenen C-Atome. Besonders stark wird er natürlich bei Substanzen, die mehrere Kerne enthalten.

S. P. Thompson. Ueber Hyperphosphorescenz [1]). — Beobachtungen über Röntgenstrahlen. Der Autor bezeichnet als hyperphosphorescirende Körper solche, welche nach gehöriger Anregung eine dauernde Emission unsichtbarer Strahlen geben, die im bisher bekannten Spectrum noch nicht einbegriffen sind.

W. J. Pope. Ein bemerkenswerther Fall von Phosphorescenz [2]). — Saccharin (o-Benzoësäuresulfinid) krystallisirt aus Aceton sehr gut. Die so erhaltenen Krystalle entwickeln beim Zerbrechen, Zerdrücken oder Zerschneiden ein bläulichweifses Phosphorescenzlicht, das so hell ist, dafs es auch in gut erleuchteten Räumen wahrgenommen werden kann. Der Autor bemühte sich vergebens, an den Krystallen Eigenschaften zu entdecken, die mit der Lichtentwicklung hätten in Beziehung gebracht werden können.

C. Killing. Ueber Gasglühlicht [3]). — Die Auer'schen Strümpfe leuchten am besten, wenn sie 98,75 Proc. Thoroxyd und 1,25 Proc. Ceroxyd enthalten, während reines Thoroxyd oder eine Mischung mit sehr viel mehr als 1,25 Proc. Ceroxyd, kaum oder doch nur sehr wenig leuchten. Es ist gleichgültig, ob der Strumpf vor dem Veraschen mit einer Mischung von Thor- und Cernitrat getränkt war, so dafs beide Oxyde zugleich entstehen, oder ob man erst das Thorskelett herstellt und dieses nachher mit Ceroxyd überzieht („molekulare Mischung"). Auch Mischungen anderer Erden oder von Erden mit Platinmetallen zeigten ein Optimum der Zusammensetzung, und zwar zeichnet sich das Optimum stets dadurch aus, dafs bei ihm von der einen Substanz nur sehr wenig, meist nur Bruchtheile eines Procentes, vorhanden ist. Der Autor kommt zu dem Schlusse, dafs diese kleinen Substanzmengen einmal die Verbrennung des Leuchtgases durch Sauerstoffübertragung begünstigen, weiter aber auch, dafs sie direct Wärme in Licht verwandeln, so dafs die Heizkraft einer Gasflamme mit Auer'schem Strumpf viel kleiner ist, als die Heizkraft derselben Flamme ohne Strumpf, während die Heizkraft mit reinem Thorstrumpf eine Mittelstellung einnimmt.

---

[1]) Phil. Mag. 42, 103—107. — [2]) Zeitschr. Kryst. 25, 567—571. — [3]) Ref. Deutsche Chemikerzeit. 11, 497—499 (nach „Journ. f. Gasbeleuchtung").

Chemische Wirkung des Lichtes — Spectrumphotographie — Anwendung der Spectralanalyse.

Jodsilbergelatine erwies sich, wie V. Schumann zeigt, für die brechbarsten Aluminiumstrahlen, wie solche mittelst eines Ruhmkorff'schen Inductoriums unter Einschaltung von Leydener Flaschen und Benutzung von Aluminiumelektroden erhalten werden, sehr empfindlich. Ein solcher Flaschenfunke ergab bei einer Exposition von $^1/_{50000}$ Secunde eine kräftige Schwärzung der Platte, während das Jodsilber gegenüber gewöhnlichem Tageslichte relativ wenig empfindlich ist [1]).

G. Lemoine veröffentlicht einen ausführlichen Bericht über seine Untersuchungen bezüglich des chemischen Einflusses von Licht auf die wechselseitige Zerlegung von Eisenchlorid und Oxalsäure [2]), den Einfluſs der Wärme und den des Lichtes auf die gegenseitige Zerlegung der Oxalsäure und des Eisenchlorids, und kommt zu dem Resultate, daſs der chemische Proceſs, der in der Dunkelheit und in der Kälte erst im Verlaufe von Jahren sich abwickelt, einer gewissen geringen Energiezufuhr bedarf, einer Steigerung der Molekularbewegung, um in kürzerer Zeit sich zu vollziehen. Diese Energiezufuhr kann in gleicher Weise durch Wärme und Licht bewirkt werden; wird derselbe durch Licht bewirkt, so ist die bei dem Proceſs sich entwickelnde Wärme so gering, daſs sie keinen Einfluſs auf die Beschleunigung des Vorganges ausübt, so daſs die Quantität der zersetzten Stoffe als Maſs für die Intensität der benutzten Lichtstrahlen dienen kann und zugleich als Vergleich der Intensität verschiedenfarbiger Strahlen. Ueber die Verwendbarkeit dieser Resultate zur Unterscheidung der verschiedenen Zusammensetzung des Sonnenlichtes in verschiedenen Jahreszeiten ist im Original nachzusehen. Mit elektrischem Lichte lieſsen sich die Beobachtungen nicht ausführen, da die Reactionen dann zu langsam verlaufen.

Absolut reines Jodkalium (-Natrium, -Calcium und -Zink) werden nach Berridge durch Licht nicht zersetzt, wohl aber tritt Zerlegung bei Gegenwart von Cellulose ein, wobei Jod ausgeschieden wird [3]).

Ueber die chemischen Vorgänge beim Durchleiten eines Stromes von Kohlendioxyd durch eine Lösung von Uranacetat,

---

[1]) Phot. Arch. 1896. — [2]) Ann. Phys. Beibl. **20**, 203. — [3]) Daselbst **20**, 778.

welche unter dem Einflusse des Lichtes vor sich gehen, stellte Bach Untersuchungen an. — Die Uranlösung scheidet nach einiger Zeit einen braunen Niederschlag ab und färbt sich grün; der Niederschlag geht am Filter in ein Gemisch von Uranhydroxyd und Uranhydroxydul über. Bach ist der Ansicht, dafs sich die Kohlensäure unter diesen Verhältnissen in *Formaldehyd* und *Ueberkohlensäure* spaltet. Bach wies die Entstehung von Formaldehyd aus Kohlensäure unter dem Einflusse des Lichtes in der Weise nach, dafs er in eine belichtete Lösung von *Dimethylanilin* CO_2 einleitete; es entsteht *Tetramethyldiamidodiphenylmethan*, welches von der Verbindung von Dimethylanilin mit Formaldehyd herrührt [1]).

Die Wirkung des Lichtes auf einige organische Säuren in Gegenwart von Uransalzen von H. Fay [2]). — Nach einer sorgfältig zusammengestellten geschichtlichen Einleitung beschreibt der Verfasser seine eigenen Versuche, die sich über Oxal-, Malon-, Bernstein-, Wein-, Isobutter-, Propion- und Essigsäure erstrecken. Uranyloxalat giebt im Licht einen Niederschlag, der ein Gemenge von zwei Stoffen ist, deren Zusammensetzung sich nicht aufklären liefs. Kohlensäure wird nicht entwickelt, wohl aber Ameisensäure gebildet. Es wurde vergeblich versucht, Kohlenoxyd und -dioxyd durch die Gegenwart von Uransalzen zu Ameisensäure zu verbinden; diese ist also unmittelbar aus der Oxalsäure entstanden. Uranylmalonat ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Kaliummalonat; die Lösung zeigte indessen keine Veränderung im Lichte. Das Succinat giebt, wie schon Seekamp fand, langsam Propionsäure. Weinsäure wird sehr schnell beeinflufst; es entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag. Was sich bildet, wurde nicht festgestellt.

Im Anschlufs an eine Beobachtung von Wisbar [3]), der aus Buttersäure bei Gegenwart von Uransalzen Propan erhielt, wurde Isobuttersäure untersucht. Gemischt mit Uranylnitratlösung giebt sie im Lichte schnell Gas aus, welches aus gleichen Volumina Propan und Kohlendioxyd besteht; die Wärme beschleunigt sehr den Vorgang. Das Uranylnitrat erleidet dabei eine Veränderung, die nicht weiter untersucht wurde. Ebenso, nur noch leichter, kann Propionsäure in Kohlensäure und Aethan zersetzt werden, während Essigsäure nur äufserst langsam in Methan und Kohlensäure zerlegt wird. Ameisensäure scheint

[1]) Compt. rend. **119**, 286. — [2]) Americ. chem. J. **18**, 269—289. — [3]) Ann. **262**, 232.

überhaupt nicht zerlegt werden zu können. Vergleichende Versuche ergaben, dafs Propion- und Isobuttersäure gleich schnell zersetzt werden, so lange die Flüssigkeiten klar sind; entsteht in der letzteren nach einiger Zeit ein Niederschlag, so verlangsamt sich der Vorgang stark. Verschiedene Mengen Uransalz und Propionsäure gaben verschiedene Geschwindigkeit, doch sind hierüber keine systematischen Versuche gemacht worden. Die vorstehend beschriebenen Erscheinungen sind insofern sehr bemerkenswerth, als sie der Hauptsache nach als katalytische Spaltungen der betreffenden Säuren, z. B. $C_2H_5CO_2H = C_2H_6 + CO_2$, erscheinen und nicht als Oxydationswirkungen, wie man zunächst vermuthen sollte. Sie laden daher sehr zu eingehenden Studien vom physikochemischen Standpunkte ein [1].

Henry Fay studirte ferner die Einwirkung des Lichtes auf einige organische Säuren in Gegenwart von Uransalzen. — Läfst man Uranyloxalat auf Oxalsäure im directen Sonnenlicht einwirken, so wird die Oxalsäure in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Ameisensäure zerlegt. Die Menge des Kohlendioxyds entspricht ungefähr der nach der Gleichung: $H_2C_2O_4 = HCO_2H + CO_2$ erwarteten Menge. Die Ameisensäure zerfällt theilweise in Kohlenoxyd und Wasser. Die Menge des Kohlenstoffs in Ameisensäure und Kohlenoxyd zusammen ist nicht ganz so grofs, als die Menge des Kohlenstoffs in Kohlenoxyd. Durch einen besonderen Versuch wurde erwiesen, dafs die Ameisensäure nicht aus Kohlenoxyd und Wasser entstanden sein kann, sondern dafs die umgekehrte Reaction erfolgt. Das Uranyloxalat, $UO_2C_2O_4$, wird bei der Einwirkung auf die Oxalsäure zersetzt. Es bildet sich zunächst Uranooxalat, $U(C_2O_4)_2$, entweder als Hydrat, $U(C_2O_4)_2 . 6\,H_2O$, oder als grüner, wasserfreier Niederschlag. Das in der Lösung gebliebene Uranyloxalat setzt nach einiger Zeit einen purpurbraunen, amorphen Niederschlag ab, der etwa 78 Proc. Uran enthält und eine kleine Menge Kohlenstoff. Bei längerem Stehen im Exsiccator verwandelt sich der braune Niederschlag in eine gelbe Substanz mit 75 Proc. Uran, 1 bis 1,36 Proc. Kohlenstoff und 8,04 bis 8,7 Proc. Wasser. Weinsäure giebt mit Uransalzen im Sonnenlicht einen unlöslichen Niederschlag, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. Aus Isobuttersäure und Uranylnitrat entsteht im Sonnenschein ein Gemisch gleicher Volumina Kohlendioxyd und Propan. Die Entwicklung des Gases erfolgt sehr langsam und wird durch Erwärmung befördert. In analoger Weise, aber noch langsamer, zerfällt Propionsäure in ein

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **21**, 316.

Gemisch gleicher Volumina Kohlendioxyd und Aethan, Essigsäure in Kohlendioxyd und Methan. Einige rohe Versuche über die Geschwindigkeit des Zerfalles der drei Substanzen bei Gegenwart wechselnder Mengen derselben und von Uranylnitrat werden mitgetheilt [1]).

Petroleumproducte (Solaröl etc.) dunkeln, wie Ostrezko fand, nach mehrwöchentlichem Einflusse des Lichtes nach, wobei Sauerstoff absorbirt wird. Analog wird die Absorption anderer Gase: Stickstoffoxydul, Stickstoff, Kohlensäure in Petroleum durch Lichtwirkung beschleunigt [2]).

Zusätze von Spuren Schwefel verhindern nach L. Allein die Zersetzung von Chloroform im Lichte, was Dott dadurch erklärt, dafs der Schwefel der Oxydation des Chloroforms selbst entgegenwirke [3]).

Einen hohen Grad von Lichtempfindlichkeit weist nach den Untersuchungen von J. Biehringer das *Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd* auf, indem dasselbe, sowohl wenn man eine Lösung des Präparates in Petroleumäther auf Papier aufträgt oder die krystallisirte Substanz verwendet, im Lichte sofort eine rothe Farbe annimmt, dabei tritt selbst nach wochenlangem Belichten keine merkliche Gewichtsveränderung ein. Die Monosulfosäure dieses Körpers verhält sich ähnlich, ist jedoch weniger lichtempfindlich [4]). Das *Dimethylmetaamidophenol* reducirt ammoniakalische Silberlösung, während nach den Ausführungen Dr. Andresen's nur Verbindungen der o- und p-Reihe diese Eigenschaft besitzen sollen (Dr. J. Biehringer) [5]).

Namias [6]) verbreitet sich über photochemische und thermochemische Betrachtungen. Das Licht kann exothermische und in beschränktem Mafse auch endothermische Wirkungen hervorbringen. Die Zersetzung des empfindlichen Körpers wird erleichtert durch die Gegenwart mit irgend einem Zersetzungsproduct exothermisch reagirender Körper. Solche Beimischungen, welche die Zersetzung erleichtern, sind die chemischen Sensibilisatoren. Bei exothermischen Processen wirkt das Licht anregend, bei endothermischen verrichtet es wahre Arbeit. Der Vorgang, welcher sich im Dunkeln

---

[1]) Inaug.-Diss. Johns Hopkins Univ., Juni 1895; Americ. Chem. J. **18**, 269—289; Lab. von Remsen; Chem. Centr. **67**, I, Nr. 22, 1124. — [2]) Chemikerzeit. **20**; Eder's Jahrb. f. Phot. 1897. — [3]) Phot. Arch. 1896, 348; aus Pharm. Journ. 1896, 249. — [4]) J. pr. Chem. 1896, 230. — [5]) Daselbst, S. 222. — [6]) Ann. Phys. Beibl. **20**, 778; aus Gazz. chim. ital. **26**, 35—52.

fortsetzt, kann nur exothermisch sein, endothermische Reactionen bleiben stehen, sobald die Wirkung des Lichtes aufhört.

Ueber Photochemie und Thermochemie schrieb auch R. N. Amici[1]) eine Abhandlung, auf deren Inhalt wir verweisen müssen.

J. N. Collie und W. Ramsay[2]) studirten das Verhalten von Argon und Helium bei elektrischer Entladung und stellten, um zu ermitteln, welche Beimengungen ein Gas enthalten könne, ohne dafs seine spectroskopischen Merkmale verschwinden, eine Reihe von Versuchen an. Es ergab sich, dafs das Spectrum mancher Gase bei bestimmter Beimengung eines fremden Gases verschwindet, jedoch bei weiterer Verdünnung wieder auftritt. Dies ist z. B. beim Heliumspectrum der Fall, welches in einem Gemenge von Helium (1) und Wasserstoff (2) bei 2,61 mm nicht mehr sichtbar ist, aber bei weiterer Verdünnung dieses Gemenges auf 0,43 mm Druck wieder zum Vorschein kommt. Es wurden folgende untere Grenzzahlen für die Möglichkeit des spectroskopischen Nachweises eines Gases in einem Gemenge ermittelt:

Helium in Wasserstoff	33	Proc.,	Helium unsichtbar bei 261 mm
„ „ „	10	„	eben sichtbar bei niedrigstem Druck
Wasserstoff in Helium	0,001	„	Wasserstoff sichtbar bei allen Drucken
Stickstoff „ „	0,01	„	Stickstoff fast unsichtbar
Helium in Stickstoff .	10	„	Helium schwer zu entdecken
Argon in Helium . . .	0,06	„	sichtbar bei allen Drucken
Helium in Argon . . .	33	„	unsichtbar bei 2,62 mm
„ „ „ . . .	25	„	„ „ 0.58 „
Stickstoff in Argon . .	0,42	„	„ „ 0,17 „
„ „ „ . .	0,08	„	sichtbar „ 1,05 „ / unsichtbar „ 0,18 „
Argon in Stickstoff .	37	„	kaum sichtbar bei irgend einem Druck
„ „ Sauerstoff .	2,3	„	schwer zu erkennen bei 1,04 mm.

Kayser[3]) untersuchte das Argonspectrum und theilte die Resultate seiner Messungen mit.

H. A. Rowland und R. Fatnall[4]) beschrieben die Bogenspectren von Rhodium, Ruthenium und Palladium im Violett und Ultraviolett von λ 3000—4500.

S. Friedländer[5]) wies das Vorhandensein des Heliums in der Atmosphäre von Berlin[6]) nach, dasselbe soll $^1/_{1\,000\,000\,000}$

[1]) Chem. Soc. J. 1896. — [2]) Roy. Soc. [4/2] Sep.-Abdr. von den Verfassern. — [3]) Astrophys. Journ. Bd. IV, S. 1. — [4]) Daselbst 1896, Bd. III, S. 286. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 657—667. — [6]) Lord Rayleigh ist es nicht gelungen, in der Atmosphäre seines Arbeitsortes Helium nachzuweisen.

betragen. Der genannte Autor untersuchte den sichtbaren Theil des Argonspectrums von $\lambda = 718{,}4\,\mu\mu$ bis $\lambda = 407$, und beobachtete das Verhalten des Argonspectrums bei langandauerndem Funkendurchschlagen durch das unter einem Drucke von 3 mm stehende Gas. Verfasser benutzte von Landolt mittelst Lithiums aus der Atmosphäre abgeschiedenes Argon, welches nur durch geringe Mengen Stickstoff verunreinigt war, dessen Spectrum nach einigen Tagen der Einwirkung bis auf die Linie $\lambda = 420\,\mu\mu$ verschwand, wonach das reine Argonspectrum sich zeigte, welches bei längerer Einwirkung des Funkens allmählich an Helligkeit abnahm, während zeitweilig die Heliumlinie sichtbar wurde.

Baldwin [1]) stellte photographische Studien über die Spectren in verschiedenen Theilen des Flammenbogens an, wobei er fand, dafs dieselben wesentlich verschieden seien.

B. Hasselberg veröffentlicht seine Messungen der Flammenbogenspectren von Kobalt und Nickel [2]). Dieselben reichen von λ 5531,06 Co und λ 5893,13 Ni bei λ 5471,52 Co und λ 3458,95 Ni. Hasselberg weist nach, dafs das Eisenspectrum von Kayser und Runge zahlreiche Linien des Co, Ni, Cr, Ti und Mn enthält.

M. A. de Gramont [3]) untersuchte die bei der Dissociation der Alkalisalze im Flaschenfunken auftretenden Spectren von Na, K und Li, sowie das Spectrum des Schwefels und Phosphors in seinen Salzen, sowie in metallurgischen Producten, wenn diese durch den Funken zur Dissociation gebracht werden, und giebt ein Verzeichnifs der charakteristischen Linien, welche hierbei im sichtbaren Theile auftreten.

Ueber ultraviolette Funkenspectren der Elemente berichten F. Exner und J. Haschek [4]).

Eder und Valenta [5]) untersuchten die Funkenspectren von Kupfer, Silber und Gold mit Hülfe eines Rowland'schen Concavgitters von 730 mm Focus auf photographischem Wege, während zur Prüfung des brechbarsten Theiles ein Quarzspectrograph verwendet wurde. Als Leitspectrum diente das Funkenspectrum des Eisens, wie es bei Verwendung von Eisenelektroden und derjenigen eines Inductionsstromes unter Einschaltung von Leydener-Flaschen an der Luft erhalten wird. Zur Eliminirung der Luftlinien wurden

---

1) Ann. Phys. Beibl. 20, 774. — 2) Kongl. Svenska Akademien Handlingar Bandet 28, Nr. 6, 1896. — 3) Separatabdruck, Paris, Gauthier Villars, 1896. — 4) Wien. Akad. Ber., math.-naturw. Cl. 105, 589 ff. — 5) Denkschr. d. kais. Akad. d. Wiss. 63, 1896.

die Spectren von Kupfer, Gold und Silber an der Luft und in einer reinen Wasserstoffatmosphäre untersucht. Der charakteristische Theil des Kupferfunkenspectrums liegt im Ultraviolett und zwar im brechbarsten Theile desselben. Das Funkenspectrum unterscheidet sich wesentlich vom Bogenspectrum des Kupfers, welches sehr genau von Kayser und Runge gemessen wurde. Es fehlen manche Linien des letzteren Spectrums gänzlich, während viele neue Linien, darunter Hauptlinien, insbesondere im ultravioletten Theile desselben hervortreten. Die Linien des Bunsenflammenspectrums $\lambda = 5782$, 5218 und 5105 finden sich in allen drei Spectren der Kupfers vor. Das Silberfunkenspectrum wies die Linien $\lambda = 5465$, 5209, 4668 und 4396, welche sich im Lecoq'schen Silberspectrum (erhalten durch Ueberspringen des Funkens zwischen $AgNO_3$-Lösung) wie auch im Bogenspectrum finden. Im Ultraviolett finden sich insbesondere von $\lambda < 3000$ A. E. viele neue charakteristische Linien, welche im Bogenspectrum fehlen, oder nur sehr schwach auftreten, wie z. B. die Doppellinien $\lambda \begin{cases}2938 \\ 2939\end{cases}, \begin{cases}2824 \\ 2815\end{cases}, \begin{cases}2721 \\ 2712\end{cases}, \begin{cases}2575 \\ 2567\end{cases}$, von denen im Bogenspectrum die Linien kürzerer Wellenlänge zurückbleiben, während dieselben im Funkenspectrum hervortreten. Charakteristisch sind die Linien: $\lambda = 2938$, 2934, 2929, 2873, dann die doppelte Hauptlinie $\lambda \begin{cases}2711,9 \\ 2711,3\end{cases}$, während im Indigoblau 4226 und 4210 zu bemerken sind. Das Funkenspectrum des Goldes ist ebenfalls weit reicher an Linien als das Bogenspectrum. Hier treten in höherem Maſse als bei Cu und Ag Variationen je nach Stärke des angewandten Funkens auf. Es kommen im stärksten Flaschenfunken Goldlinien mit sehr groſser Helligkeit hinzu, wie z. B. $\lambda = 3280{,}80$ $(J = 5)$, welche in schwächeren Flaschenfunken nicht erhalten werden konnte. Es wurden 660 Goldlinien gemessen, von denen 50 dem Bogen- und Funkenspectrum gemeinsam, 500 aber neue Linien sind.

Ueber die spectralanalytische Untersuchung des Argons erschien eine gröſsere Arbeit von J. M. Eder und E. Valenta[1]). Die Genannten fanden auſser den bekannten „rothen" (1.) und „blauen" (2.) Argonspectren ein drittes „weiſses" Argonspectrum und untersuchten die Polspectren des Glimmlichtes am positiven und negativen Pole, wobei es sich zeigte, daſs das Glimmlicht nirgends in dem Capillarlicht der Röhren correspondirt, wie die Hypothese Wüllner's dies voraussetzt. Eder und Valenta constatirten

[1]) Denkschr. d. kais. Akad. d. Wiss. 64. 1896.

ferner bei 20 mm Druck eine Verschiebung der Linien und zwar nur einzelner Liniengruppen im dritten Argonspectrum gegen Roth, während andere in Coïncidenz mit gewissen Linien des ersten und zweiten Argonspectrums bleiben. Bei langem Durchschlagen des Funkens in Argonröhren von $^1/_{10}$ bis 2 mm Druck tritt das rothe Argonspectrum völlig zurück; es scheint ein Theil des Gases durch die Aluminiumelektrode absorbirt zu werden, was für die Möglichkeit, dafs wir es im Argon mit einem Gasgemenge zu thun haben, sprechen würde. Auf eine posthume Arbeit von Stas, welche von der belgischen Akademie herausgegeben wurde: „Chemische Untersuchungen und spectroskopische Studien über verschiedene Elemente“[1]), müssen wir Raummangels wegen, da dieselbe sehr umfangreich ist und sich im Auszuge nicht gut geben läfst, verweisen.

J. Pauer[2]) untersuchte die Absorptionsspectren von Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol, Aethylbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Nitrobenzol, Amidobenzol, Pyridin, Thiophen, Naphtalin und Anthracen. Diese Verbindungen zeigen sämmtlich Absorptionen im Ultraviolett. Die Untersuchung wurde deshalb mittelst Quarzprismenapparat unter Anwendung der photographischen Methode durchgeführt. Die Resultate waren folgende: Alle die genannten Substanzen erzeugen sowohl im flüssigen Zustande als auch in Lösungen von geeigneter Concentration eine Reihe von Absorptionsstreifen oder breiteren Banden. Die meisten derselben liegen in der Gegend $\lambda = 2748$ bis zur Cd-Linie Nr. 20 (nach Mascart). Bezüglich der Verschiebung, welche die Absorptionsstreifen durch den Einflufs des Lösungsmittels erleiden, ist zu bemerken, dafs mit steigendem Brechungsvermögen des Lösungsmittels eine Verschiebung der Absorptionsbänder nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums stattfindet. Die Substanzen folgen also in dieser Beziehung der Kundt'schen Regel. Beim Verdampfen der Substanzen lösen sich die Banden in einzelne Linien auf. Wie ein Vergleich der Lage dieser Linien, welche die Absorptionsspectren des Dampfes der Verbindungen sind, gegenüber derjenigen, welche den flüssigen Verbindungen eigenthümlich sind, zeigt, ist eine Verschiebung nach dem brechbareren Ende des Spectrums zu constatiren. Bezüglich des Einflusses, welchen die Constitution der Kohlenstoffverbindungen auf die Lage und Beschaffenheit der Absorptionsstreifen ausübt, bestätigen sich im Allgemeinen die von Hartley für die gelösten

---

[1]) Siehe auch Chem. News 72, 188, 203, 215, 226, 239, 248, 259, 274, 284. — [2]) Sitz.-Ber. d. phys.-med. Ges. Erlangen 1896, 27, 120—126.

Verbindungen gewonnenen Resultate auch für die Dämpfe dieser Verbindungen. Es scheint sich der Charakter der Absorption übrigens mit der Substituirung einzelner Wasserstoffatome vollständig zu ändern, z. B. treten bei $C_6H_5NO_2$ oder $C_6H_5.J$ im gasförmigen Zustande überhaupt keine Linien mehr auf, auch bei mehrfacher Ringbildung liefs sich keine einfache Regelmäfsigkeit mehr erkennen. Bei Pyridin ändert die Substitution des N für CH den Charakter des Spectrums vollständig. Im Benzol und den C-reicheren Substitutionsproducten ist die Absorption eine aufserordentlich starke. Benzol zeigt seine fünf Linien selbst bei starker Verdünnung, so dafs Spuren von Benzoldampf in der Luft das Auftreten derselben im Absorptionsspectrum zur Folge haben. Anthracen zeigte selbst bei einer Verdünnung von $4:5 \times 10^7$ in einer Schicht von 20 mm eine deutliche Absorption. CS_2-Dampf zeigt von 258 $\mu\mu$ an eine continuirliche Absorption, das Absorptionsspectrum liegt zwischen $\lambda = 340\,\mu\mu - \lambda = 300\,\mu\mu$. Dies stimmt keineswegs mit der nach der Helmholtz'schen Formel aus der Dispersionsconstante berechneten Lage des Absorptionsstreifens, diese wäre $\lambda_m = \sqrt{343.492} = 185.375\,\mu\mu$, was stark von den experimentell ermittelten Daten abweicht.

Aus dem Nachlasse von G. Krüfs werden spectroskopische Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspectrum von Flavopurpurin, Hystazarin, Anthrapurpurindiäthyläther, Flavopurpurintriäthyläther, Anthraflavinsäuredimethyläther, Anthraflavinsäurediäthyläther, Chinizarinmonoäthyläther, Chinizarinäthyläther (neutral), Erythrooxyanthrachinoncarbonsäure, Oxyanthrachinonäthyläther, Flavopurpurindiäthyläther, Isoanthraflavinsäurediäthyläther mitgetheilt [1]).

Étard [2]) untersuchte das Absorptionsspectrum von Chlorophyll verschiedener Provenienz und fand, dafs das Chlorophyll aus Medicago (Luzerneklee) aufser den gewöhnlichen, allen Chorophyllarten gemeinsamen Absorptionsbanden noch drei Absorptionsstreifen, und das Chlorophyll aus *Borago officinalis* (Gurkenkraut) fünf getrennte Absorptionsstreifen hat.

J. N. Lockyer [3]) untersuchte die beim langsamen Erhitzen im Vacuum aus dem Eliasol austretenden Gase auf spectroskopischem Wege und fand bei den ersten Fractionen eine Anzahl neuer Linien, welche mit keiner der bisher bei verschiedenen Elementen

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **18**, 595—624. — [2]) Compt. rend. 16. Novbr. 1896; Bot. Centr. 1896, 501. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. [21/XI], 95.

beobachteten Spectrallinien zusammenfallen. Die Heliumlinie fehlte in den ersten Fractionen, während die dritte Fraction dieselbe zeigte. Es folgt hieraus, dafs in den Mineralien Eliasöl, Cleveït und Bröggerit neben Helium noch andere Gase enthalten sind. Von den beobachteten Linien 6122,4, 6065,7, 5991,6, 5875,9 (D_3), 5846,8, 5429,9 und 5404,1 (Rowland) fallen sechs mit Linien der Chromosphäre zusammen. In einer weiteren Abhandlung giebt Lockyer[1]) eine ausführliche tabellarische Zusammenstellung der zahlreichen von ihm bei weiteren Versuchen mit verschiedenen seltenen Mineralien beobachteten unbekannten Linien.

W. J. Humphreys und J. F. Mohler studirten die Wirkung des Druckes auf die Wellenlängen der Linien in den Bogenspectren einiger Elemente[2]). Sie benutzten zu dieser Untersuchung ein Concavgitter von 21½ Fufs Krümmungshalbmesser und 20000 Linien pro 1^{II} engl. Der Flammenbogen wurde mittelst eines Stromes von 110 Volt und der Druck durch Einpumpen von Luft in ein gufseisernes cylindrisches Gefäfs, durch dessen isolirte Stopfbüchsen die Kohlenelektroden gingen, hergestellt. Das Licht des Bogens wurde durch ein planparalleles Quarzfenster zum Apparate gelassen. Untersucht wurde Cadmium, dasselbe ergab bei Druck sofort eine Verschiebung der Linien. Es wurden die Verschiebungen der Linien bei 23 Elementen auf den betreffenden Negativen gemessen, wobei die Genauigkeit der Messung 0,003 Angström'sche Einheiten betrug. Die Verschiebung erfolgt stets nach dem weniger brechbaren (rothen) Ende des Spectrums. Es wurde constatirt, dafs, wenn man für die verschiedenen Elemente das Product aus der Cubikwurzel der Atomvolumina und dem Coëfficienten der linearen Ausdehnung der Substanz in fester Form bildet, bestimmte Zahlen erhalten werden, deren Verhältnisse dieselben sind. Ferner wurde ein Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Verschiebung bei den einzelnen Elementen constatirt: kennt man die Verschiebung eines Elementes, so kann man die eines anderen, das zur selben Gruppe (nach Mendelejeff) gehört, finden, wenn man annimmt, dafs sie sich zu einander verhalten wie die Cubikwurzeln der betreffenden Atomgewichte. Bor stimmte nicht überein; die übrigen untersuchten Elemente ziemlich befriedigend.

O. Buss[3]). Beiträge zur Spectralanalyse einiger toxikologisch und pharmakognostisch wichtiger Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung des Ultravioletts. — Mittelst subjectiver Beobachtung

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 60, 133. — [2]) Johns Hopkins Univ., Circulars 1896, 15, 35. — [3]) Ref. Chem. Centr. 67, II, 315 u. 682.

und durch das photographische Verfahren wurden die Absorptionsverhältnisse einer Anzahl organischer Farbstoffe im Ultraviolett untersucht, um dadurch Unterscheidungsmerkmale für dieselben zu gewinnen. Jeder einzelne Farbstoff wurde in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie nach Einwirkung verschiedener chemischer Reagentien beobachtet. Die gelben, grünen, rothen und violetten zeigen meist nur geringe, die blauen aber sehr starke Absorption im Ultraviolett. Es gelang Buss, bei mehreren Farbstoffen neue, bisher unbekannte Absorptionsstreifen photographisch nachzuweisen, sowie in einigen Fällen die Endabsorption in mehrere Streifen aufzulösen.

Léon Vidal[1]). Wirkung der Chromsäure oder der alkalischen Dichromate auf das latente Bild. — Vidal widerlegte durch einige Versuche die Ansicht, dafs das negative Bild auf einer belichteten Platte sich durch Behandeln derselben mit Chromsäure oder Alkalidichromaten entfernen lasse. Die Platten blieben nach dem Wiederauswaschen des Chroms stets durchaus entwicklungsfähig, wenn auch hierzu eine etwas längere Zeit als gewöhnlich erforderlich war. Auf Grund der letzteren Beobachtung schlägt Vidal vor, die Behandlung mit 1- bis 5 proc. Bichromatlösung bei überlichteten Platten in Anwendung zu bringen.

J. Pauer[2]). Ueber die Absorptionsspectra einiger Verbindungen im dampfförmigen und flüssigen Zustande. — Es wurden die Absorptionsspectra einer Anzahl organischer Flüssigkeiten aus der Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe und der Derivate derselben untersucht. Weil die Absorptionsstreifen meist im Ultraviolett lagen, so mufsten die Beobachtungen mit Hülfe der Photographie durch ein Quarz-Flufsspathobjectiv ausgeführt werden. Es ergab sich zunächst ein Einflufs des Lösungsmittels auf das Absorptionsvermögen der gelösten Substanz im Sinne der Kundt'schen Regel; die Streifen wurden um so weiter nach dem Roth verschoben, je gröfser das Brechungs- und Dispersionsvermögen des Lösungsmittels war. Im flüssigen Zustande zeigten die meisten Stoffe Spectra, die aus mehreren breiten Banden zusammengesetzt waren, im gasförmigen Zustande gingen dieselben in Linien oder Liniengruppen über und rückten durchweg weiter nach dem Ultraviolett hinaus. Ein deutlicher und einfacher Einflufs der Constitution konnte nicht festgestellt werden, auch die Substitution der Benzolwasserstoffatome war von verschiedener Wirkung, je nach der Natur

---

[1]) Phot. Arch. 36, 344—345; Ref. Chem. Centr. 67, I, 73. — [2]) Sitz.-Ber. d. physik.-med. Ges. Erlangen, 27, 120—126; Ref. Chem. Centr. 67, I, 1122.

der substituirenden Gruppe. Besonders beim Benzol, den höheren Kohlenwasserstoffen und Schwefelkohlenstoff ist die Lichtabsorption sehr stark, schon geringe Spuren Benzoldampf liefsen das deutliche Absorptionsspectrum erkennen.

E. Wiedemann und G. C. Schmidt[1]). Spectralbeobachtungen an verdünnten Dämpfen von Metallen und Verbindungen. — Die bei der Untersuchung des Fluorescenzlichtes von Natrium und Kalium beobachtete Thatsache, dafs die cannelirten Banden nicht allein den Spectren der Moleküle eigenthümlich sind, sondern auch bei denjenigen einatomiger Gase gefunden wurden, gab die Veranlassung, auch die Elektroluminescenzspectra einatomiger und mehratomiger Gase daraufhin zu untersuchen. Es konnten dabei im Ganzen vier Hauptarten von Spectren unterschieden werden. 1. Continuirliche Banden ohne Maxima und Minima; 2. continuirliche Banden mit einzelnen breiten Maxima und Minima; 3. cannelirte Banden; 4. Linienspectra. Die einatomigen Gase scheinen allen vier Gruppen angehörende Spectra unter gewissen Umständen zu zeigen, die mehratomigen Gase jedoch nur solche der Gruppen 1 bis 3. Bezüglich der näheren Angaben, sowie auch der Einzelheiten der Versuchsanordnung, sei auf die Abhandlung selbst verwiesen.

V. Agafonoff[2]). Ueber die Absorption von ultravioletten Strahlen durch Krystalle und über den Polychroismus im ultravioletten Theil des Spectrums. — Aus den photographischen Aufnahmen der Absorptionsspectren von 100 Krystallen wurde eine Tabelle über die absorbirten Theile des ultravioletten Spectrums zusammengestellt. Die für diese Strahlen gut durchlässigen Körper sind auch die krystallisationsfähigeren und umgekehrt. Für Turmaline und Hemimellithsäure liefs sich eine Aenderung der Absorption nach der Richtung des durchfallenden Lichtes nachweisen.

E. Wiedemann und G. C. Schmidt[3]). Fluorescenz des Natrium- und Kaliumdampfes und Bedeutung dieser Thatsache für die Astrophysik. — Durch eine Linse concentrirte Sonnenstrahlen fielen auf eine Glaskugel, die mit den entsprechenden Metalldämpfen erfüllt war. Mittelst eines seitwärts aufgestellten Spectralapparates wurde das ausgestrahlte Fluorescenzlicht beob-

[1]) Sitz.-Ber. d. physik.-med. Ges. Erlangen, **27**, 126—144; Ref. Chem. Centr. **67**, I, 1123. — [2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **28** [II], 200—215. — [3]) Sitz.-Ber. d. physik.-med. Ges., Erlangen **27**, 104—109; Ref. Chem. Centr. **67**, I, 1121.

achtet. Der Natriumdampf fluoresceïrte sehr stark grün, das Spectrum zeigte einen hellen, rothen Streifen und eine breite cannelirte, grüne Bande, welche durch die stark leuchtende Na-Linie begrenzt wird. Am stärksten erregend wirken für das rothe Licht die rothgelben, für das grüne Licht die grünblauen Sonnenstrahlen, also ganz im Sinne des Stokes'schen Gesetzes. Als dem Fluorescenzlicht des Kaliumdampfes eigenthümlich konnte nur ein breiter Streifen im Tiefroth constatirt werden, schwache grüne Streifen waren wohl durch die Anwesenheit geringer Spuren Natrium verursacht. Erregend wirkte hier besonders der hellrothe Theil des Sonnenspectrums. Die Dämpfe von Schwer-Metallen zeigten keine merkbare Fluorescenz, nur Cadmium schien dicht über der Fläche des siedenden Metalls einen grünen Schimmer auszustrahlen. Als besonders wichtiges Resultat der Untersuchung ist die Thatsache hervorzuheben, dafs die einatomigen Metalldämpfe nicht Linienspectra, sondern Bandenspectra zeigen, was den bisher über den Charakter beider Arten von Spectren bestehenden Anschauungen widerspricht. Auch zur Erklärung einer Anzahl astrophysikalischer Vorgänge, wie z. B. der Lichtemission der Sonnenprotuberanzen, können die vorliegenden Untersuchungen werthvolle Handhaben bieten.

A. und L. Lumière [1]). Ueber den Orthochromatismus. — Die Wirkung der sogenannten optischen Sensibilisatoren ist eine andere, je nachdem man Bromsilber- oder Jodsilberplatten anwendet und je nachdem das Alkalihaloïd im Ueberschufs zugegen ist oder nicht. Hieraus, sowie aus der häufig ungleichmäfsigen Beschaffenheit der organischen Farbstoffe erklärt sich, dafs oft abweichende Resultate bei Sensibilisirungsversuchen erhalten werden. Aus der Wirkung von mehr als tausend Farbstoffen versuchten A. und L. Lumière allgemeine Gesichtspunkte zu gewinnen. Es ergab sich, dafs die Sensibilisation der Platten am gröfsten für die Stellen des Spectrums war, wo die entsprechende Silberverbindung des Farbstoffs (also dessen Ionen, d. Ref.) und nicht, wo der Farbstoff selbst Absorptionsmaxima zeigte. Genau fielen zwar die Absorptionsstreifen nicht mit den Sensibilisationsmaxima zusammen, es wird dies einer Art Schirmwirkung zugeschrieben, die der vorhandene, unverbundene Farbstoff ausüben soll. Aus letzterem Grunde wird als zweckmäfsig empfohlen, möglichst energische Sensibilisatoren in kleinen Mengen anzuwenden. Ein Einflufs der Constitution auf die sensibili-

[1]) Phot. Arch. **36**, 355—358, 374—376; Ref. Chem. Centr. **67**, I, 339.

sirende Wirkung konnte nicht aufgefunden werden. [Durch die Arbeiten von O. N. Witt scheint derselbe bereits nachgewiesen. D. Ref.] Weil die meistens der Triphenylmethanreihe angehörigen Sensibilisatoren fast über die ganze Farbenscala vertheilt sind, so kann eine Silberplatte ziemlich für alle Wellenlängen sensibilisirt werden; nur für Grünblau scheint ein geeigneter Sensibilisator noch zu fehlen.

Alexander von Hemptime: Die Rolle der Röntgenstrahlen in der Chemie[1]). — Lösungen von Salz-, Schwefel-, Essigsäure, Natriumchlorid, Aetznatron, Baryumplatincyanür ändern mit Röntgenstrahlen beleuchtet ihre Leitfähigkeit nicht (wonach in den Lösungen entweder keine freien Ionen vorhanden, oder, was wahrscheinlicher, dieselben nicht wie elektrisirte Körper in Luft entladen werden). Ebenso wenig wird die Verseifungsgeschwindigkeit (Essigester-Salzsäure) beeinflufst. Auf lichtempfindliche Lösungen (Silbernitrat-Alkohol, Quecksilberchlorid-Ammonoxalat) findet, wenn überhaupt, nur sehr schwache Einwirkung statt (analog Streintz), — Chlorwasserstoff, Knallgas (in Bunsen's Apparat) blieb intact, Kohlenoxyd und Chlor zeigten keine oder sehr schwache Neigung, sich zu verbinden.

Elektricität.

Einzelne Potentialunterschiede.

W. A. Smith. Zu O. F. Tower's Studien über Superoxyd-Elektroden[2]). — Es entspricht die von Tower benutzte Formel für die Potentialdifferenz: $\pi = 0,0286\, lg \frac{C_m \,.\, m^4 \,.\, c^4}{C_{m'} \,.\, m'^4 \,.\, c'^4}$ nicht dem thatsächlich verlaufenden Vorgang. — Messungen an freien Säuren und deren sauren Salzen ergaben zum Theil kein constantes Potential, was nicht von der Reduction der Superoxydelektrode herzurühren schien. Diejenigen mit constantem Potential lieferten bei Anwendung obiger Formel in gleicher Richtung liegende, auffallend abweichende Resultate von den aus der Leitfähigkeit ermittelten Dissociationswerthen m und m'. Durch directe Messung (unter

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 493—496. — [2]) Daselbst, S. 93—107.

Anleitung von Bredig) wurde gefunden, dafs statt des Exponenten 4 in obiger Formel ein mittlerer Werth 3,56 noch am zweckmäfsigsten einzuführen ist, wonach aber immer noch die Ermittelung der Wasserstoffdissociation von Säuren sich als recht ungenau erwies; angenähert gelang diejenige ihrer sauren Salze. Diese liefs sich mühsam, aber recht genau ausführen, wenn statt 3,56 der direct gemessene Werth der Säure gesetzt wurde, der auch derjenige ihres sauren Salzes war, demnach als eine Function der Natur der Säuren (des Anions) erschien. Es ergab sich Bestätigung der Theorie von Noyes (Zunahme der Wasserstoffdissociation mit dem Volumen bei sauren Salzen) und der Trevor'schen Resultate. Am Schlufs werden Einwände Tower's behandelt.

O. F. Tower. Nachtrag zu „Studien über Superoxyd-Elektroden“ [1]). — Durch einen Fehler in der Berechnung veranlafst, werden die auf die Wasserstoffdissociation saurer Salze bezüglichen Tabellen der früheren Abhandlung 2. zum gröfsten Theil umgerechnet und ergeben nun von den Trevor'schen (mittelst der Inversionsmethode erhaltenen) Resultaten beträchtlich abweichende Zahlen.

Franz B. Kenrick. Die Potentialsprünge zwischen Gasen und Flüssigkeiten [2]). — Der benutzte Apparat war dem bekannten von Bichat und Blondlot nachgebildet. Es wird geschlossen, dafs, wenn A und B zwei Lösungen bedeuten, sich mit denselben die Summe der Potentialdifferenzen A (Luft + Luft) B ermitteln läfst. — Die beiden Summanden zeigten sich von einander unabhängig, dem Spannungsgesetz gehorchend. — Ersetzen der Luft durch Leuchtgas oder Wasserstoff hatte scheinbar wenig Einflufs. Verschiedene starke Elektrolyte in wechselnder Verdünnung lieferten, an Stelle von A und B, Bruchtheile von Volt mit wechselndem Zeichen (aber z. B. gleich für Schwefelsäure oder Kalilauge gegen Glaubersalz). Die Resultate wurden mit einigen, aus Angaben von Bichat und Blondlot neu berechneten Werthen verglichen. N-Chlorkaliumlösung/Luft ergab sich praktisch gleich dem Potentialsprung $^1/_{10}$ N-Chlorkaliumlösung/Luft und von sehr unbedeutendem Betrag, wenn derjenige „0,011 proc. Chlornatriumlösung/Luft auf Grund Lenard'scher Beobachtungen zu Null angenommen wird“. In der Combination „N-Chlor$\overset{C}{\text{k}}$aliumlösung/Luft/N-Chlor$\overset{D}{\text{k}}$aliumlösung mit geringer Menge organischer Sub-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 90—92. — [2]) Daselbst 19, 625—626.

stanz versetzt", fiel der Werth derselben oder der fast gleiche Luft/D für eine Reihe organischer Substanzen viel gröfser aus als die eben erwähnten Zahlen für die anorganischen Elektrolyte. Er ging ferner *parallel der Verminderung der Oberflächenspannung bei Umwandlung von C in D.* Letzteres erwies sich stets anodisch gegen C.

Buttersäure und Aethylbenzoat zeigten merklich verschiedene Werthe, wenn D im Apparat die „tropfende" oder „rieselnde" Flüssigkeit vorstellte. Auch ergab bei diesen Substanzen (und Amylalkohol in bestimmter Concentration) D an Stelle von C gesetzt — „gegen sich gemessen" — eine Spannungsdifferenz, die bei Buttersäure von der Geschwindigkeit des Ausflusses (Tropfens) abhing und wahrscheinlich auf verlangsamter „Doppelschichtbildung" beruht. — Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure zu C, oder Ersatz derselben durch $^1/_{10}$ N-Chlorkaliumlösung, auch in einem Falle durch N-Salzsäure, änderte wenig an den Resultaten. 2 N-Salzsäure/Luft + Luft/2 N-Essigsäure, wahrscheinlicher Werth ca. $^1/_3$ Volt.

O. F. Tower. Ueber Potentialdifferenzen an der Berührungsfläche verdünnter Lösungen [1]. — Eine Kette aus N-Chlorkaliumlösung zwischen zwei verschieden concentrirten Säurelösungen (die etwas Mangannitrat enthielten) und darin eingetauchten Mangansuperoxydelektroden ergab nach früheren Arbeiten des Verfassers [2] sehr befriedigende Uebereinstimmung der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden mit der nach seiner Formel berechneten, welche letztere die Potentialsprünge an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten unberücksichtigt liefs. — Es zeigte sich, dafs mit steigender Verdünnung der N-Chlorkaliumlösung sich dieses Verhalten verliert. Brom und Jodkalium verhielten sich wie Chlorkalium, Chlornatrium und Natriumnitrat ergaben sogar noch bessere Uebereinstimmung. — Der Ersatz der Mangansuperoxydelektroden durch Zinkelektroden (in $^1/_{10}$ n-Zinknitrat gegen $^1/_{50}$ n-Zinknitrat) verursachte Schwierigkeiten, auch in der Berechnung, doch fand sich bei Zwischenschaltung von verschieden concentrirter Chlorkaliumlösung noch die beste Uebereinstimmung bei höherem Gehalt der Lösung. Im Ganzen bestätigten Berechnungen der Potentialsprünge zwischen den Flüssigkeiten der Ketten nach Planck und Nernst die erhaltenen Resultate.

R. Franchot. Nascirender Wasserstoff [3]. — Nach Thorpe

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 198—206. — [2]) Daselbst 18, 17. — [3]) Journ. of Phys. Chem. 1, 75—80.

reduciren gleiche Gewichte von Magnesium oder Zink Ferrisulfat in saurer Lösung und zwar viermal mehr im letzteren als im ersteren Falle, obwohl sich weit weniger Zink als Magnesium pro Zeiteinheit dabei löst.

Die auf Veranlassung von Prof. Bancroft angestellte Untersuchung benutzte Faraday's Gesetz, um die Lösungsgeschwindigkeit (an der Anode) für Zink, Cadmium, Kupfer gleich zu machen. Da sich dabei die Reduction des Ferrisulfats (an der Anode) gröfser als die Reduction an der Kathode herausstellte und überhaupt durch genannte Metalle auch an möglichst neutral gemachtem Ferrisulfat sich zeigte, so wurde auf directe Reduction des letzteren durch die Metalle selbst geschlossen und auch hierbei vorherige Ausfällung von Eisen (bei Zink und Cadmium) als weniger wahrscheinlich erachtet. Andere dafür sprechende Fälle werden citirt. — Die Ueberführung von Ferri- in Ferrosulfat in saurer Lösung durch Zink z. B. erfolgt also theils durch das Metall, theils durch aus demselben entwickelten Wasserstoff. Vermehrung der Concentration des Sulfats, der Metalloberfläche, Verminderung der freien Säure begünstigen die Umwicklung des reducirenden Metalls mit Platindraht ebenfalls bei Magnesium und Eisen, nicht aber bei Zink. Der reducirende Theil des nach Annahme entwickelten Wasserstoffs betrug 6,5, 26,7, 40,7 Proc. bei Magnesium, Zink und Eisen.

C. E. Linebarger. Ueber die Diëlektricitätsconstanten von Flüssigkeitsgemischen [1]). — Bestimmung der Diëlektricitätsconstanten nach Nernst's Methode von folgenden Mischungen bei 20°: Benzol mit Aethyläther bezw. Aethylacetat bezw. Kohlenstofftetrachlorid — Toluol mit Aethylbenzoat bezw. Terpentin bezw. Schwefelkohlenstoff, — Schwefelkohlenstoff mit Kohlenstofftetrachlorid bezw. Chloroform bezw. Aethyläther — Chloroform mit Kohlenstofftetrachlorid. Die erhaltenen Werthe waren etwas kleiner als die aus den Constanten der Componenten berechneten, das Umgekehrte trat bei den Aether enthaltenden Combinationen auf. Inflexionspunkte scheinen bei Schwefelkohlenstoff mit Kohlenstofftetrachlorid vorzukommen.

Lord Kelvin, J. T. Bottomley und Magnus Maclean. Messung elektrischer Ströme, durch Luft gehend von verschiedener Dichte [bis zu ein Fünfmillionstel derjenigen gewöhnlicher Luft] [2]). — Spannungsdifferenzen von 2000 bis 8000 Volt erzeugen in erwähnter Luft Ströme von 1,3 bis 63,2 Mikroampère. Nach den

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 131—134. — [2]) Chem. News 74, 175.

vorliegenden Zahlen scheint für gleichen Potentialunterschied die Stromintensität mit zunehmender Luftverdünnung erst stark zu wachsen, um schliefslich noch stärker abzunehmen.

Thomas Andrews. Thermo-elektrische Vorgänge und Ströme zwischen Metallen in geschmolzenen Salzen [1]). — Es wird die E. M. K. folgender Combinationen in Zeiträumen von je einer Minute 30 Mal ermittelt und zu Beginn zwischen 0,063 und 1,386 Volt (mit der Zeit ab- und zunehmend) gefunden:

Platin und Kupfer in 1. Pottasche (bei 695°), 2. Chlorkalium (811°), 3. Salpeter (630°), 4. Kaliumchlorat (392°), 5. Kaliumbisulfat (400°); ferner Platin und Zink in 6. Kaliumbisulfat (400°), 7. Kaliumchlorat (392°) und schliefslich Kupfer und Zink in 8. Kaliumbisulfat (400°). Die geschmolzenen Salze befanden sich in einem, meist als Elektrode dienenden Platintiegel, in dieselben tauchte das andere Metall, resp. ein kupfernes oder eisernes Wasserleitungsrohr, welche auch zur Bestimmung der E. M. K. der Thermoelemente Platin (548 bis 879°), mit Kupfer (29 bis 845°) oder Eisen (27 bis 879°) dienten [2]). Bei Nr. 1, 2, 3, 4 zeigte sich das Platin positiv und negativ, sonst negativ. Ueberhaupt genügte eine entsprechende Thermaldifferenz der als Elektroden verwandten Metalle, um die normale, elektrochemische Stellung derselben umzukehren, zugleich hat aber auch das geschmolzene Salz einen specifischen Einflufs. Berücksichtigung des Einflusses der Flammengase auf die Metalle erwähnt.

C. Christiansen. Experimentaluntersuchungen über den Ursprung der Berührungselektricität [3]). — Es werden die in der ersten Abhandlung [4]) beschriebenen Versuche mit dem dort geschilderten Apparat fortgesetzt und die Potentialdifferenzen zwischen Quecksilber, sowie verschiedenen Amalgamen und Kohle in Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoff mit Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Stickoxydul bestimmt. Eine kleine Menge Chlorwasserstoff hob die Wirkung des Sauerstoffs auf. Entschiedene Polarisation (stärkere Potentialdifferenz) zeigte sich bei Chlorwasserstoff und schwefliger Säure, sehr schwache bei Stickoxydul. Anordnung von gefundenen Potentialdifferenzen zwischen (die Kohle ersetzenden) Metallen und Quecksilber in einzelnen Gasen zu Spannungsreihen. — In indifferenten Gasen verschwinden die Potentialdifferenzen zwischen Amalgamen und

---

1) Industries (Iron) 26. Juni 1896; Ref. Zeitschr. Elektrochem. 3, 117—121. — 2) Positiv mit einer Ausnahme. — 3) Ann. Phys. [N. F.] 57, 682—693. — 4) Daselbst 56, 644.

Quecksilber, treten dagegen in solchen, welche, wie Chlorwasserstoff und Sauerstoff, chemisch einwirken können, auf. Die Art dieser, Spannungsverschiedenheiten erzeugenden, chemischen Wirkung gelang es noch nicht völlig klar zu stellen.

C. Liebenow. Ueber Vorgänge im Accumulator[1]. — Beziehungen zwischen Capacität und Stromstärke, Gewicht der activen Masse der Bleischwammplatte des Accumulators und deren Dicke werden in einer Formel gegeben. — Die gegen Zink gemessene Potentialdifferenz der Bleischwammplatte (ca. 0,4 Volt) steigt *bei der Entladung* nach längerem Constantbleiben erst langsam, schliesslich rapide bis zu 3 Volt, mit Sauerstoffentwicklung in diesem Moment, um dann ebenso rasch auf 2,6 Volt zu fallen, wieder lange nahezu constant zu bleiben, um endlich bei 2,7 bis 2,8 Volt Sauerstoff zu entwickeln und 3 Volt wieder zu erreichen. Bei relativ hohen Stromdichten zeigt die positive Platte ein ähnliches Ueber-das-Zielhinausschiefsen (der zuerst nur aufserordentlich wenig abnehmenden Spannung, ca. 2,4 Volt mit nicht so plötzlichem Abfall). Verfasser enthält sich vorläufig einer bestimmten Erklärung für dasselbe. Die dabei noch nicht halb umgewandelte Bleischwammplatte (ähnlich die positive Platte) setzt bei Stromunterbrechung ihr Superoxyd in Bleisulfat um, erholt sich, d. h. der Bleirest wirkt von Neuem. Bleischwamm und Superoxyd bilden bei Berührung sofort Bleisulfat, ein Brei aus Superoxyd und Schwefelsäure bewirkt an Stelle der letzteren im Accumulator eine äufserst langsame Entladung desselben. — Erscheinungen bei der Ladung und Entladung der Accumulatoren deuten nach dem Verfasser darauf hin, dafs das Blei der Bleischwammplatte Wasserstoff zu lösen vermag.

C. Liebenow. Zur Theorie der Bleiaccumulatoren[2]. — Verf. setzt, wie schon früher, das Vorhandensein von negativen PbO_2-Ionen zur Erklärung der Vorgänge im Accumulator voraus. Zugleich kritisirt er in einer Anmerkung diesbezügliche Anschauungen von W. Loeb. Als Beweis für die Existenz solcher Bleisuperoxyd-Ionen wird eine Lösung von Bleioxyd in verdünnter Kalilauge elektrolysirt und gezeigt, dafs das Blei, offenbar als zusammengesetztes Ion, nach der Anode wandert. Erklärbar durch Annahme von K_2PbO_2 (bleiigsaures Kali) mit den Ionen $2\overset{+}{K}$ und $\overline{Pb}\overline{O}_2$ in der Lösung. Auch Bleinitrat soll zum geringen Theil, wie folgt, zerfallen: $2PbN_2O_6 + 2H_2O = \overset{++}{Pb} + 4\overset{+}{H} + \overline{Pb}\overline{O}_2 + 4\overline{N}O_3$.

---

[1] Zeitschr. Elektrochem. 3, 71—74. — [2] Daselbst 2, 653—655.

W. Löb[1]) steht bezüglich der Theorie der Bleiaccumulatoren auf einem ähnlichen Standpunkt wie Liebenow, indem er auch die Existenz freier $Pb.O_2$-Ionen annimmt. Er betont jedoch, dafs die Theilnahme des Wassers an der Elektrolyse und seine Dissociation in Hydroxyl- und Wasserstoffionen in gröfserem Mafse berücksichtigt werden mufs, da auf ihr erst die Möglichkeit der Bleisuperoxydbildung beruht. Unter bestimmten Bedingungen läfst sich die Elektrolyse gewisser organischer Bleisalze so leiten, dafs gleichzeitig gleiche Mengen Blei als Metall an der Kathode und als Bleisuperoxyd an der Anode ohne jede Gasentwicklung abgeschieden werden und die organische Säure völlig unverändert bleibt. In diesem Falle mufs das Bleisalz zur Hälfte elektrolytisch und zur anderen Hälfte hydrolytisch dissociirt sein. Seine hydrolytische Dissociation, welche durch die Fähigkeit des Bleioxyds, sowohl als Säure wie als Base zu fungiren, ermöglicht wird, setzt aber eine durch die Theilnahme des Wassers an der Elektrolyse hervorgerufene elektrolytische Dissociation desselben voraus.

K. Elbs[2]) erklärte in einer Mittheilung über den gleichen Gegenstand die gleichzeitige Abscheidung äquivalenter Mengen von Blei und Bleisuperoxyd ohne Gasentwicklung aus Lösungen organischer Bleisalze in Uebereinstimmung mit Le Blanc durch das Auftreten von Verbindungen des vierwerthigen Bleies. Bei der Elektrolyse von Bleiacetat vereinigen sich zwei aniontische Säurereste mit einem Molekül des Diacetats zu Bleitetracetat, wie sich unter bestimmten Bedingungen experimentell zeigen läfst. Das leicht zersetzliche Tetracetat setzt sich meist sogleich mit Wasser in Essigsäure und Bleisuperoxyd um. Da nun auch Bleitetrapropionat und Bleitetrachlorid bekannt sind, so darf man annehmen, dafs die Elektrolyse von Bleisulfat im Accumulator analog der des Bleiacetats unter intermediärem Auftreten von Bleitetrasulfat erfolgt.

K. Elbs und O. Schönherr[3]) weichen bezüglich der Bedeutung der Ueberschwefelsäure im Bleiaccumulator wesentlich von der von Schoop vertheidigten Darrieus'schen Annahme, dafs die Vorgänge im Bleiaccumulator hauptsächlich durch das Auftreten von Ueberschwefelsäure hervorgerufen würden, ab. Die letztere wirkt wohl zerstörend auf das Bleigerüst des Accumulators, ist aber für die Reactionen, auf welchen seine Leistung beruht, bedeutungslos. Aus dem Verhalten der Ueberschwefel-

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 495—497. — [2]) Daselbst, 3, 70—71. — [3]) Daselbst, 2, 471—472.

säure ergiebt sich, dafs die Darrieus'sche Annahme, soweit sie sich auf die Superoxydplatten bezieht, unhaltbar ist.

F. Mylius und R. Funk [1]) beschäftigten sich mit den Corrosionserscheinungen an Zinkplatten. — Wenn Zink, besonders, wenn es als Anodenmetall dient, in Auflösung geht, werden die Krystalle des reinen Metalls gelöst, während die dazwischen befindlichen Verunreinigungen als lockere, schaumige, aber auch noch Zink enthaltende Masse zurückbleiben. Oft bleibt die Oberfläche stehen und wird von wenigen durchbrochenen Stellen aus unterfressen. Diese Erscheinung zeigt sich besonders an gegossenen Zink- und Cadmiumplatten und scheint ihre Ursache in einer auf der Oberfläche des Metalls haftenden und dieselbe schützenden Oelschicht zu haben, da nach vorherigem Waschen der Platten mit Alkohol die Auflösung gleichmäfsig verläuft. Bei gewalzten Metallblechen treten die gleichen Corrosionserscheinungen dagegen auch nach dem Behandeln mit Alkohol auf. Bleihaltiges Zink wird, wenn es beim Gufs plötzlich abkühlt oder mechanisch bearbeitet wurde, weit weniger corrodirt. Auf die Corrosionsfähigkeit des ganz reinen Zinks übt mechanische Bearbeitung nur einen sehr geringen Einflufs.

Elektromotorische Kräfte.

W. Jäger und R. Wachsmuth. Das Cadmium-Normalelement [2]). — Der von Weston gemachte Vorschlag, im Clarkelement das Zink durch Cadmium zu ersetzen (nach den Verfassern hatte schon 1884 Czapski Cadmiumelemente verwandt), wodurch es von der Temperatur so gut wie unabhängig werden soll, wird durch Untersuchung des neuen Elements geprüft.

Die elektromotorische Kraft fand sich zu nahe 1 Volt, genauer 1,019^0 int. Volt bei 20^0 (die des Clarkelements zu 1,433 int. Volt bei 15^0 gesetzt). Die Aenderung der E. K. betrug pro 1^0 bei Zimmertemperatur nur etwa $^4/_{1000}$ Proc. (beim Clarkelement ca. $^1/_{10}$ Proc.). Zwischen 5 bis 25^0 ergab sich:

$$E_t = 1{,}019 - 3{,}8 \times 10^{-5}(t - 20) - 0{,}065 \times 10^{-5}(t - 20)^2.$$

In Bezug auf Constanz und Reproducirbarkeit steht das Cadmiumelement dem Clarkelement nicht nach. Wegen zahlreicher weiterer Einzelheiten über zweckmäfsigste Form und Füllung

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. **13**, 151—156. — [2]) Ann. Phys. [N. F.] **59**, 575—591.

der Elemente, Verhalten gegen starke Temperaturänderung, Verunreinigung der Füllungsmaterialien u. s. w. mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Robert Luther. Elektromotorische Kraft und Vertheilungsgleichgewicht [1]). — Stehen eine ätherische und wässrige Lösung von Zinksulfat im Vertheilungsgleichgewicht, so werden, schon zufolge des zweiten Hauptsatzes, zwei in beide Lösungen eingetauchte Zinkelektroden keine Potentialdifferenz gegen einander zeigen. Auf Grund theoretischer Erörterung des Vertheilungsgleichgewichts zwischen Nichtelektrolyten und Elektrolyten ergab und bestätigte sich ferner Folgendes. Elemente mit nur einem Lösungsmittel und bezw. des Anions und Kations umkehrbaren Elektroden (Verfasser nennt sie heteronome Elemente) zeigten *unabhängig von ihrem Lösungsmittel* (wässriger Aethyl- und Methylalkohol verschiedener Stärke) gleiche elektromotorische Kraft, d. h. bei gleichartigen Elektroden und demselben, bis zur Sättigung gelösten Elektrolyten. Aufserdem, wenn die Ionen des letzteren in den verschiedenen Lösungsmitteln (falls man diese durch eine, nur für Ionen durchlässige Wand trennen würde) im Vertheilungsgleichgewicht stehen. Hieraus ergeben sich verschiedene Schlufsfolgerungen. — Bei gleichem Gehalt an Elektrolyten fiel die E. K. der erwähnten Elemente für alkoholische Lösungen kleiner aus als für wässrige. Die an der Anode der Elemente direct gemessenen Potentialsprünge Anode-Elektrolyt zeigten eine Verschiebung mit steigendem Alkoholgehalt des Lösungsmittels nach der Zinkseite zu. Berechnet man die Potentialdifferenz an der Grenze im Theilungsgleichgewicht stehender, alkoholischer und wässriger Lösungen der besprochenen Elemente, so findet sich dieselbe in alkoholischer Lösung stets positiv gegen die wässrige und im Fall gleicher Concentration der ersteren unabhängig vom Kation des gelösten Elektrolyten. Schliefslich scheint für Lösungen in reinem Alkohol sowohl der Potentialsprung gegen wässrige Lösungen, wie die Verschiebung der Potentialdifferenz Metall-Elektrolyt nach der Zinkseite um so gröfser zu werden, je kleiner die Diëlektricitätsconstante des Lösungsmittels ist, ein Satz, der verallgemeinert wird, um zu Erklärungen zu dienen.

Alfred H. Bucherer. Elektromotorische Kraft und Vertheilungsgleichgewicht [2]). — Es wird behauptet, dafs der Autor die von R. Luther theoretisch abgeleiteten Gesetzmäfsigkeiten [3])

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 529—571. — [2]) Daselbst 20, 328—330. — [3]) S. vor. Referat.

schon früher auf Grund seiner eigenen, rein energetischen Theorie entwickelt habe.

S. W. Holman[1]) besprach die thermoelektrischen Interpolationsformeln, welche für die elektromotorische Kraft eines aus zwei Metallen gebildeten Thermoelements bei bestimmten Temperaturen der Löthstellen bisher aufgestellt wurden, und schlug zwei neue einfachere Formeln hierfür vor, bezüglich deren auf das Original verwiesen werden muſs. Die nach denselben berechneten Schmelz- und Siedepunkte verschiedener Metalle zeigten eine befriedigende Uebereinstimmung mit den bisher experimentell gefundenen Werthen.

J. M. Lovén[2]) dehnte die Theorie der Flüssigkeitsketten auf Elektrolyte mit Ionen verschiedener Valenz aus. Wenn die Lösungen in Bezug auf die darin gelösten Ionen isosmotisch sind, und wenn die zwei in einander diffundirenden Lösungen dasselbe einwerthige Anion enthalten und das Kation der einen einwerthig, das der anderen zweiwerthig ist, läſst sich die Potentialdifferenz an der Diffusionsschicht durch die Formel

$$\pi_2 - \pi_1 = 0{,}0002\ T \cdot \frac{3 u_1 - 2 u_2 + v}{3 u_1 - 4 u_2 - v} \cdot \log \frac{3 (u_1 + v)}{4 (u_2 + v)}$$

ausdrücken, in welcher u_1 und u_2 die Wanderungsgeschwindigkeit des einwerthigen bezw. zweiwerthigen Kations und v die des Anions bedeuten. Zur Prüfung dieser Gleichung werden Messungen an Flüssigkeitsketten aus Lösungen der Chloride des Baryums, Calciums, Magnesiums und Zinks gegen Salzsäure ausgeführt. Die mit verdünnten Lösungen (0,01 g = Mol. im Liter) erhaltenen Potentialdifferenzen entsprachen der obigen Gleichung. Concentrirtere Lösungen (0,1 g = Mol. im Liter) ergaben abweichende Werthe, was wohl auf unvollständige Dissociation der Chloride zurückzuführen ist.

J. M. Lovén[3]) stellte die Temperaturcoëfficienten der elektromotorischen Kräfte einiger galvanischer Combinationen aus Silber und Silbersalzen fest. Zur weiteren Bestätigung der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung

$$\cdots \pi \varepsilon = E + \varepsilon \cdot T \cdot \frac{\partial \pi}{\partial T} \cdots\cdots$$

worin π die elektromotorische Kraft, ε die Elektricitätsmenge, $\pi\varepsilon$ also die entwickelte elektrische Energie, ferner E die bei der

---

[1]) Proc. Amer. Acad. **31**, 193—217; Phil. Mag. [5] **41**, 465—488; Ref. Zeitschr. physik. Chem. **21**, 177. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **20**, 593. — [3]) Daselbst, S. 457.

chemischen Umsetzung verbrauchte Gesammtenergie (Wärmetönung) und T die absolute Temperatur bedeuten, mafs er die elektromotorischen Kräfte von Ketten aus Silber, Silbernitratlösung, Silberhaloïd (in einer Lösung des entsprechenden Alkalihaloïds suspendirt), Silber bei verschiedenen Temperaturen. Die leitende Verbindung zwischen den beiden Elektrolyten wurde durch eine Kaliumnitratlösung bewirkt. Die elektromotorische Kraft einer solchen Kette ist um so gröfser, je weniger löslich das betreffende Silberhaloïd ist. Sie nimmt mit steigender Temperatur ab; der Temperaturcoëfficient $\frac{\partial \pi}{\partial T}$ beträgt für die Kette mit Silberchlorid —0,00079, für die mit Silberbromid —0,00106 und für die mit Silberjodid —0,00093. Die Abnahme der elektromotorischen Kraft mit steigender Temperatur erklärt sich aus der Vermehrung der Löslichkeit der Silberhaloïde. Die Kette kann auch als eine auf der verschiedenen Concentration der Silberionen beruhende Concentrationskette betrachtet werden.

R. Ihle[1]) fafste die Resultate seiner Untersuchung über die katalytische Wirkung der salpetrigen Säure und das Potential der Salpetersäure in Folgendem zusammen: 1. Die elektromotorische Kraft eines Grove-Elementes hängt ab, sowohl von dem Potential, als auch von der Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure. Da letztere sich mit der Verdünnung der Säure stark vermindert, so wird bei ca. 35proc. Salpetersäure das Grove-Element zum Smee-Element. In Folge der beschleunigenden Wirkung, welche die salpetrige Säure auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure ausübt, wird die elektromotorische Kraft einer mit verdünnter Salpetersäure beschickten Kette durch Zufügen eines Nitrits erhöht. — 2. Das Potential der Salpetersäure hängt ab: a) von dem Concentrationsgrad der Säure, indem es mit diesem zunimmt. Es beträgt bei einer Säure von 6 Proc. HNO_3 —1,23 Volt, bei einer solchen von 95 Proc. HNO_3 —1,52 Volt; b) von der Gegenwart salpetriger Säure, mit deren Concentration es mehr oder weniger abnimmt. Für Potentialbestimmungen der Salpetersäure — und wohl aller Oxydations- und Reductionsmittel überhaupt — sind nur solche Methoden zu wählen, welche die Messung der elektromotorischen Kraft bei möglichst vollkommener Stromlosigkeit gestatten, da sonst bei sehr verdünnten Säuren in Folge der geringen Oxydationsgeschwindigkeit Polarisation eintritt und dadurch ungenaue Werthe erhalten

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 577—591.



werden. — 3. Das Potential der salpetrigen Säure liegt niedriger als das der Salpetersäure, bei ungefähr — 0,95 Volt. Es wird von dem Concentrationsgrad und wahrscheinlich auch von etwa vorhandenen höheren und niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs beeinflufst.

E. Andreas[1]) beschäftigte sich mit dem Problem der Elektricitätserzeugung auf chemischem Wege. — Bringt man zwischen zwei Platindrahtnetze einige mit der Lösung eines Elektrolyten getränkte Fliefspapierscheiben und läfst nun auf die beiden Netze unter geeigneten Bedingungen Depolarisatoren einwirken, z. B. auf das eine Leuchtgas und auf das andere Luft, oder Wasserstoff bezw. Sauerstoff, oder Wasserstoff bezw. Chlor, so erhält man ziemlich beträchtliche Ströme, z. B. im letzteren Falle, wenn die Gase unter einem Druck von ca. 3 Atmosphären stehen, einen solchen von 1 Ampère und 1,5 Volt. — Die Combination Kupferchlorür-Kupferchlorid und freies Chlor unter Anwendung von Kohlenelektroden giebt einen Strom von 0,6 Ampère, so lange noch Kupferchlorür vorhanden ist. Die Regenerirung desselben aus dem entstandenen Kupferchlorid kann nicht durch Kohlenoxyd, sehr leicht aber durch Schwefeldioxyd erreicht werden. An Stelle des Chlors läfst sich auch eingeprefste Luft zur Depolarisation verwenden. — Auch beim Einleiten von Chlor und Sauerstoff unter höherem Druck durch zwei Rohre aus poröser Kohle in verdünnte Schwefelsäure erhält man Spannungen bis zu 0,5 Volt. Da bei diesem Verfahren als Endproducte nur Schwefelsäure und Salzsäure erhalten werden, so könnte seine weitere Ausarbeitung vielleicht zur Lösung des obigen, für die Technik ja so wichtigen Problems führen.

Tschagowitz[2]): Die Deutung der elektromotorischen Erscheinungen an lebenden Geweben auf Grund der Dissociationstheorie von Arrhenius. — Der Verfasser hat die von Hermann[3]) festgestellten Thatsachen, dafs ruhendes, nicht gereiztes Gewebe keine elektrischen Erscheinungen zeigt, und dafs jede gereizte Stelle eines Muskels negativ elektrisch gegenüber ungereizten Stellen ist, auf die Concentrationsströme, die von den an den Reizungsstellen ausgeschiedenen Stoffwechselproducten herrühren, zurückgeführt und auch eine quantitative Uebereinstimmung erhalten, indem er mit unpolarisirbaren Du Bois-Reymond'schen

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 188—189. — [2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 28 [I], 657—664. — [3]) Untersuchungen über den Stoffwechsel der Muskel u. s. w. 1867.

Elektroden die Potentialdifferenzen direct bestimmte und nach der Formel von Nernst für Flüssigkeitsketten berechnete. Auch das Weber-Fechner'sche Gesetz vom logarithmischen Anwachsen der Empfindungsstärke bei gleichmäfsig gesteigertem Reiz wird vom Verfasser damit in Zusammenhang gebracht, dafs durch die der Reizung proportionale Concentrationsänderung von p zu p' nur eine elektromotorische Kraft, die proportional bezw. $\frac{p}{p'}$ ist, hervorgebracht wird. Der Berechnung liegt die Annahme zu Grunde, dafs als alleiniges Product des Stoffwechsels Kohlensäure ausgeschieden wird, da die Berücksichtigung der übrigen elektrolytischen Producte, wie Milchsäure und andere, keine wesentliche Aenderung des Zahlenwerthes herbeiführen würde.

Elektrolyse.

B. Schischnowski. Ueber die Affinitätsconstanten organischer Säuren [1]). — Schischnowski hat die Leitfähigkeit secundärer und tertiärer Oxysäuren und einiger zweibasischer und ungesättigter Säuren bestimmt und die Dissociationsconstanten nach der Ostwald'schen Formel berechnet. Aus dem Einflufs, den die einzelnen Alkylgruppen auf diese Werthe haben, schliefst er auf den Grad des elektronegativen Charakters und erklärt aus Abstofsungs- und Anziehungserscheinungen das verschiedene Verhalten der Oxysäuren wasserentziehenden Mitteln gegenüber. In gleicher Weise wird aus dem Anwachsen der Constanten beim Auftreten mehrfacher Bindungen auf räumliche Annäherung und verstärkte Abstofsung geschlossen und das leichtere Zerfallen ungesättigter Verbindungen daraus gefolgert.

N. Selinsky und S. Krapiwin. Ueber den elektrolytischen Zustand der Salze und einiger Säuren in methylalkoholischer Lösung [2]). — Die Leitfähigkeitsbestimmungen einiger Halogensalze von Alkalien und metallorganischen Basen, mehrerer substituirter Ammonium- und Sulfinsalze, sowie von freien Säuren in wässriger und methylalkoholischer Lösung, werden zu einer Prüfung des Verdünnungsgesetzes verwerthet. Das Verhältnifs zweier auf einander folgender Werthe der molekularen Leitfähigkeit $\frac{\mu_v}{\mu_{v_1}}$ (bei

---

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 28 [I], 664—683. — [2]) Daselbst, S. 579—593; vergl. Zeitschr. physik. Chem. 21, 35—52.

$v_1 = 2\,v$) nähert sich nur bei Oxalsäure, bei Zinndiäthyl- und Zinntriäthyljodid dem theoretischen Werth $\sqrt{2} = 1{,}41$. Für Jodsäure und fumaroïde Dimethylbernsteinsäure wurde $\frac{\mu_v}{\mu_{v_1}} = 2$ gefunden. Die Alkyl-Ammonium- und Sulfinhaloïde leiten (besonders bei höheren Verdünnungen) im Methylalkohol sehr nahe ebenso gut wie im Wasser; ebenso die Salze des Aethylmethylamins, von denen das salpetersaure merklich höhere Werthe zeigt, als das salzsaure. Aehnlich verhalten sich Brom- und Jodkalium. Ein Zusatz von 2 Proc. Wasser zu deren rein methylalkoholischen Lösungen vermindert die Leitfähigkeit in derselben Art, wie ein Alkoholzusatz bei den wässrigen Lösungen.

A. P. Sokolow[1]) stellte ausgedehnte experimentelle Untersuchungen über die Elektrolyse des Wassers an. Im Anschluſs an die einschlägigen Arbeiten von Helmholtz erbrachte er zunächst auf folgende Weise einen directen Beweis dafür, daſs die Zersetzung des Wassers durch beliebig kleine elektromotorische Kräfte bewirkt wird. In einem evacuirten, zugeschmolzenen Voltameter waren zwei Platinplatten als Elektroden und dicht gegenüber denselben zwei Platinspitzen angebracht. Wurden nun die Elektroden mit einigen Hundertstel Volt polarisirt, so nahmen in kurzer Zeit auch die beiden Spitzen beinahe gleich starke Polarisation an, und zwar die der Kathode gegenüber liegende Spitze Wasserstoff-, die der Anode gegenüber liegende Sauerstoffpolarisation, wie der Vergleich mit einer dritten, groſsen Vergleichselektrode zeigte. Die Polarisation der Spitzen kann aber nur durch freigewordenen, zu ihnen hin diffundirten Wasserstoff bezw. Sauerstoff verursacht werden. — Weiter suchte er den Druck zu ermitteln, welchen in einem evacuirten Voltameter das durch einen Strom von 1,072 Volt entwickelte Knallgas ausübt. Es wurden Drucke bis zu 2,53 mm beobachtet; ein Endzustand lieſs sich aber nicht erreichen. Bei sehr kleinen elektromotorischen Kräften scheinen sich der Elektrolyse Kräfte verzögernd entgegen zu stellen, welche die entwickelten Gase an der Oberfläche des Metalls der Elektroden festzuhalten, also sie zu adsorbiren bestrebt sind. Bringt man gegenüber einer groſsen Platinanode eine feine Platinspitze als Kathode an und stellt über der Oberfläche des Elektrolyten eine Sauerstoffatmosphäre von wechselndem Drucke her, so treten an der Spitze Wasserstoffbläschen schon bei Kräften auf, die weit unter *einem* Volt liegen, und zwar sind die zur

[1]) Ann. Phys. 58, 209 ff. u. 802.

Blasenbildung nothwendigen Kräfte um so kleiner, je niedriger der Druck der Sauerstoffatmosphäre ist. Bei 700 mm Druck sind zur Entwicklung von Blasen 0,83 Volt nothwendig; der allgemein zur Blasenbildung bei Atmosphärendruck angenommene Werth von 1,66 Volt scheint daher viel zu hoch zu sein. — Unter geeigneten einfachen Bedingungen läſst sich schon mittelst *eines* Daniells eine deutliche Wasserstoffentwicklung an einer Spitzenkathode hervorrufen, die durch wirkliche Elektrolyse des Wassers bewirkt wird. Das baldige Aufhören derselben bei gewöhnlicher Temperatur wird durch Adsorption des Gases an das Kathodenmetall verursacht; durch Benutzung von Temperaturen über 60° läſst sich diese Adsorption vermeiden und eine regelmäſsige Fortdauer der Gasentwicklung erzielen. — Bezüglich der Einzelheiten der Untersuchung muſs auf das Original verwiesen werden.

Richard Löwenberg[1]) untersuchte den Einfluſs des Zusatzes von Aethylalkohol auf die elektrolytische Dissociation des Wassers. Zunächst bestimmte er die Dissociation des Wassers nach Ostwald's Methode aus der elektromotorischen Kraft einer Gaskette, die als Gas Wasserstoff und als Flüssigkeiten Salzsäure und Natronlauge enthält. Er trennte dabei diese Flüssigkeiten durch eine Lithiumchloridlösung; um die der elektromotorischen Kraft der Gaskette entgegenwirkenden, nach Planck berechneten Potentialdifferenzen zwischen der Lithiumchloridlösung und der Säure (= 0,0328 V.) bezw. der Lauge (= 0,0140 V.) wurden die beobachteten Potentialdifferenzen vergröſsert. Der Werth für die Dissociation des Wassers wurde bei Anwendung von 0,1-normalen Lösungen zu $1{,}187 . 10^{-7}$, bei Anwendung 0,01-normaler Lösungen zu $1{,}075 . 10^{-7}$ gefunden. Der erstere Werth ist wahrscheinlich der genauere. Ersetzt man das Wasser der Flüssigkeiten in der Kette successive durch Alkohol, so steigt die elektromotorische Kraft an, und zwar anfangs langsam, später rasch; die im Liter vorhandene Anzahl dissociirter Wassermoleküle nimmt bei steigendem Alkoholgehalt stetig ab; das Wasser übt auf seine eigenen Moleküle also einen gröſseren dissociirenden Einfluſs aus, als der Alkohol. Bei sehr starkem Vorwiegen des Alkohols, also in einer Lösung des schwach dissociirten binären Elektrolyten Wasser in Alkohol, ist die Concentration der Ionen der Quadratwurzel aus der Gesammtconcentration des Wassers proportional.

A. Werner und A. Miolati[2]). Beiträge zur Constitution anorganischer Verbindungen. — Aus der molekularen Leitfähig-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 283. — [2]) Daselbst 21, 225—238.

keit der Metallammoniaksalze hatten Werner und Miolati früher wichtige Aufschlüsse über deren chemische Constitution erhalten. In der vorliegenden Arbeit theilen sie die Ergebnisse einiger weiteren Messungen mit, die über das Leitvermögen von Kobaltverbindungen angestellt wurden, besonders aus Dinitritochlorotriamminkobalt, dem Dichlorodiaquodiamminkobaltchlorid und den Sulfopentamminkobaltsalzen. Die erhaltenen Resultate bestätigen die früher für die Constitution der Kobaltverbindung aufgestellten Anschauungen vollkommen, die darin gipfeln, dafs die Säurereste ebenso wie die Ammoniakreste sämmtlich mit dem Kobaltatom direct verbunden sind.

J. Sakurai. Molekulare Leitfähigkeit der Amidosulfonsäure[1]. — Die nach Kohlrausch bestimmte Leitfähigkeit der sehr nahe wie Jodsäure leitenden, starken, einbasischen Säure $O_2S{<}^{NH_2}_{OH}$ erwies sich gröfser als die der schwefligen Säure. Die daraus gezogene Folgerung, dass die Amidogruppe keineswegs die Acidität der Säuren abschwächt (bei organischen Amidocarbon- und sulfonsäuren wird das relativ geringe Leitvermögen durch intramolekulare Neutralisation bedingt), erscheint aus dem Grunde mindestens unsicher, weil die Constitution der schwefligen Säure [$O_2S{<}^{OH}_{H}$ oder $OS{=}(OH)_2$] es ebenfalls ist und Schwefeldioxyd in Lösung nur zum Theil in schweflige Säure übergeht[2]. Die von Rudolphi und van't Hoff gegebenen Formeln für die Zunahme der Dissociation mit der Verdünnung waren gut anwendbar.

J. G. Mac Gregor. Ueber die Berechnung der Leitfähigkeit von Mischungen von Elektrolyten[3]. — Den Wassergehalt von zwei, beliebig concentrirten Elektrolyten kann man sich so zwischen ihnen vertheilt denken, dafs beide isohydrisch werden. Das arithmetische Mittel der zwei Leitfähigkeiten im isohydrischen Zustande ist dann bekanntlich gleich dem Leitvermögen der Mischung beider Elektrolyten von ursprünglicher Concentration. Somit ermittelt Verfasser dasselbe auf Grund der Arrhenius'schen Darlegungen über isohydrische Solutionen mit Hülfe eines graphischen Verfahrens, dessen in der Kürze nicht gut wiederzugebende Einzelheiten daselbst nachzulesen sind. — Die nach jenem Verfahren berechneten Bender'schen Versuche[4] ergaben für normale

[1] Chem. News 74, 277, 1932; Ref. Chem. Centr. 68, I, 11. — [2] Küster, Ref. Zeitschr. Elektrochem. 3, 337. — [3] Trans. Nova Scotia Inst. of Sc. 9, 101—119. Phil. Mag. 41, 276—287; Ref. Zeitschr. physik. Chem. 21, 166—168. — [4] Ann. Phys. 6, 37 und 26, 195.

und unternormale Lösungen vorzügliche Uebereinstimmung, bis vierfach normal zunehmend gröfsere Werthe (bis zu 3,5 Proc.) als die beobachteten, wofür Erklärungen gesucht werden.

D. Mac Intosh. Ueber die Berechnung der Leitfähigkeit von Gemischen mit einem gemeinsamen Ion [1]. — Verfasser hat Chlornatrium, Chlorkalium- und Chlorwasserstofflösungen, sowie deren Gemische auf ihre Leitfähigkeit untersucht und zugleich die Ergebnisse nach Mac Gregor berechnet. Bei etwas verdünnten Lösungen fand er sehr gute Uebeinstimmung, bei gröfseren Concentrationen nach letzterer Art bis zu über 1 Proc. gröfsere Werthe.

J. M. Lovén. Notiz über Trithiodilactylsäure [2]. — Für eine aus Schwefelwasserstoff und Brenztraubensäure entstehende, als Trithiodilactylsäure bezeichnete Verbindung wird die früher angenommene Constitutionsformel $(HOOC.CH.CH_3)S_3(CH_3CH.COOH)$ bestätigt, auf Grund ihrer Leitfähigkeitsconstante und der Potentialdifferenz einer Silberelektrode in $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung gegen eine solche in Natronsalzlösung der fraglichen Säure, gesättigt mit deren Silbersalz.

R. W. Wood. Notiz über den Dissociationsgrad einiger Elektrolyte bei 0° [3]. — Derselbe ergiebt sich bekanntlich in wässriger Lösung aus der Gefrierpunktserniedrigung in der Nähe von 0°, während er stets etwas gröfser auch aus dem elektrischen Leitvermögen bei 18°, bezw. 25° gefunden wird. Verfasser hat daher den Dissociationsgrad von Kalium- und Natriumchlorid, Dichlor- und Trichloressigsäure in verschiedenen Concentrationen nach der zweiten Methode bei 0° ermittelt und denselben zwischen 0° und 25° nahezu unabhängig von der Temperatur gefunden. Die schon genannten Abweichungen bleiben daher bestehen, wahrscheinlich durch Ungenauigkeit der Gefrierpunktsbestimmungen verursacht.

C. Schall. Nachtrag zur letzten Abhandlung [4]. — Verfasser bespricht verschiedene Reinigungsmethoden des zu früheren Leitfähigkeitsmessungen [5] benutzten Methyl- und Aethylalkohols, u. a. deren synthetische Darstellung (räthlich in gröfseren Mengen) und giebt einzelne Messungen über Pikrinsäure in methyl-, benzyl-

---

[1]) Trans. Nova Scotia Inst. of Sc. 9, 120—133, 1896; Ref. Zeitschr. physik. Chem. 21, 168; s. auch Phil. Mag. 41, 513. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 134—136. — [3]) Daselbst 18, 521—523, übersetzt in Phil. Mag. 41, 117—120. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 699—700. — [5]) Daselbst 14, 701.

alkoholischer, ätherischer, sowie von Salzsäuregas in concentrirter methylalkoholischer Lösung.

F. W. Küster. Ueber die Constitution der Pentachlorpentdionsäure, hergeleitet aus ihrer elektrischen Leitfähigkeit[1]. — Für eine Säure $CCl_2=C=CCl-CCl_2-COOH$ ergiebt sich auf Grund bekannter Beziehungen zwischen der Dissociationsconstante K aus der Leitfähigkeit und der Constitution, erstere zu 4,5 bis 7, während $CCl_2=CCl-CCl=CCl-COOH$ in maleïnoïder oder fumaroïder Form $K = 0{,}4$ bezw. 1,0 schätzen läfst. Diese früher (mit Zincke) angenommene Formel wird zufolge Leitfähigkeitsbestimmungen durch die zuerst angeführte ersetzt und erklären sich damit auch andere Beziehungen der zugehörigen Substanz günstiger, ebenso pafst dazu gut das zwischen 7 und 9 liegende K der Trichlorbuttersäure, $CH_3-CHCl-CCl_2-COOH$.

F. Kohlrausch. Ueber elektrolytische Verschiebungen in Lösungen und Lösungsgemischen[2]. — Mathematische Abhandlung, die sich mit den Concentrationsänderungen beschäftigt, welche, durch starke Ströme in kurzer Zeit bewirkt, die Wanderung der Ionen im Innern gelöster Elektrolyte begleiten, wobei die Erscheinungen an den Elektroden, sowie Potentialgefälle im stromlosen Elektrolyten unberücksichtigt bleiben. — Von den, in der Kürze nicht gut wiederzugebenden, interessanten Einzelheiten sei nur erwähnt, dafs der Fall zweier Elektrolyte in verdünnter Lösung mit einem gemeinschaftlichen Ion, sowie mit zwei Ionen von gleicher Beweglichkeit betrachtet wird und daran anschliefsend die elektrolytische Verdrängung einer Lösung durch eine andere, selbst bei unstetig an einander stofsenden, event. verschieden concentrirten Lösungen. Unter solchen Bedingungen ist bekanntlich die directe Messung von Ionengeschwindigkeiten durch O. Lodge und W. C. D. Whetham ausgeführt worden.

W. C. Dampier Whetham. Die Geschwindigkeit der Ionen[3]. — Der Verfasser hat nach der von ihm ausgearbeiteten und in der Zeitschrift für physikalische Chemie (**11**, 220 bis 226) beschriebenen Methode weiter gearbeitet und ist zu den folgenden Resultaten gelangt:

---

[1]) Sep.-Abdr., 5 S., 1896; Ref. Zeitschr. physik. Chem. **21**, 165—166. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1896, 1233—1241. — [3]) Ref. Zeitschr. physik. Chem. **19**, 172.

	W	K
Wasserstoff in Chloriden (?) .	0,0026	0,0028
Wasserstoff in Acetaten (?) . .	0,000065	0,000048
Kupfer	0,00031	—
Bichromat-Ion	0,00047	0,00047
Baryum	0,00039	0,00037
Calcium	0,00035	0,00027
Silber	0,00049	0,00046
Sulfat-Ion	0,00045	0,00049
Kobalt in alkohol. $Co\,Cl_2$ . . .	0,000022	
„ „ „ $Co(NO_3)_2$.	0,000044	
Chlor „ „ $Co\,Cl_2$ . . .	0,000026	
Nitration in alkohol. $Co(NO_3)_2$	0,000035	

Die Zahlen unter *W* sind die vom Autor unmittelbar beobachteten, die unter *K* sind aus Kohlrausch's Leitfähigkeitsmessungen (ohne Berücksichtigung der Ionisationstheorie) berechnet. Die Uebereinstimmung ist zum Theil vorzüglich, in einzelnen Fällen aber noch mangelhaft.

F. Ratz. Ueber die Diëlektricitätsconstante von Flüssigkeiten in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Druck[1]). — In Bezug auf den Einfluſs der Temperatur ergab die auf Veranlassung von Nernst unternommene Arbeit das Folgende: 1. Die Clausius-Mosotti'sche Constante $\frac{D-1}{D+2}\cdot\frac{1}{d}$ ist eine ausgesprochene Function der Temperatur und im Allgemeinen um so mehr von der Temperatur abhängig, je gröſser die Diëlektricitätsconstante des Körpers ist. 2. Die Abweichungen zwischen den nach der Clausius-Mosotti'schen Theorie berechneten Diëlektricitätsconstanten und dem beobachteten Fallen bis zu Temperaturintervallen von 30° stets unter 10 Proc. 3. Die Diëlektricitätsconstante des Wassers weist bei 4° kein Maximum auf. — Ueber den Einfluſs des Druckes ergab sich u. a.: 1. Die Clausius-Mosotti'sche Constante ist auch eine Function des Druckes. 2. Die Diëlektricitätsconstante wird im Allgemeinen wenig, stets jedoch in dem Sinne durch Druck beeinfluſst, daſs eine Zunahme des Druckes auch eine Zunahme der Diëlektricitätsconstante bewirkt. — Gleiche Aenderungen des Volumens, die durch Druck hervorgebracht werden, haben einen erheblich kleineren Einfluſs auf die Diëlektricitätsconstante als diejenigen, die durch Temperatur erzeugt werden.

L. Storch. Ueber das Verdünnungsgesetz der Elektrolyte[2]). — Der Verfasser hat sich bemüht, das Verdünnungsgesetz an-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 94—112. — [2]) Daselbst, S. 13—19.

organischer Elektrolyte aufzufinden, wobei er von der Voraussetzung ausging, dafs irgend eine Potenz des unzersetzten Antheiles des Elektrolyten zu einer Potenz des ionisirten Antheiles in einem constanten Verhältnifs stehe:

$$\left(\frac{\mu_\infty - \mu}{v\,\mu_\infty}\right)^m = K'\left(\frac{\mu}{\mu_\infty}\right)^n \quad \text{oder} \quad \frac{\mu_\infty - \mu}{v\,\mu_\infty} = K\left(\frac{\mu}{\mu_\infty}\right)^x.$$

Die Verrechnung des von Kohlrausch veröffentlichten Versuchsmaterials ergab nun, dafs es immer ziemlich nahe bei 1,5 liegt. Von der Wiedergabe von Einzelheiten soll hier noch abgesehen werden, da die vorliegende Veröffentlichung nur eine vorläufige, durch die Veröffentlichungen Anderer veranlafste ist.

A. H. Bucherer. Ueber elektromotorische Kräfte als Functionen der Löslichkeit [1]). — Der Verfasser sucht, wie schon des Oefteren, durch allgemeine Erörterungen die Vorzüge seiner Theorie der elektromotorischen Kräfte vor der Nernst's darzuthun. Mit Recht macht die Redaction folgenden Zusatz zu der Abhandlung: „Auffällig erscheint es, dafs der Verfasser nirgends einen Anlauf nimmt, seine Theorie durch Versuche zu stützen, selbst da nicht, wo dies in höchst einfacher Weise möglich gewesen wäre.“

H. C. Jones und Ch. Allen [2]) bestimmten die Leitfähigkeit der Lösungen von Acetylen in Wasser. — Die Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome des Acetylens durch Metall liefs erwarten, dafs es wie eine Säure in wässriger Lösung Dissociation erleiden würde. Vorgenommene Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit von Acetylenlösungen von verschiedenem Gehalte ergaben thatsächlich Werthe, nach welchen Acetylen in wässriger Lösung dissociirt wäre und die Dissociation mit wachsender Verdünnung zunähme. — Nachdem aber G. Bredig und A. Usoff [3]) diese Messungen als irrthümlich erkannt und Acetylen als einen jedenfalls nur äufserst schwachen Elektrolyten, also auch als eine der schwächsten Säuren charakterisirt haben, erklärte Jones [4]) selbst die zuerst erhaltenen Resultate als nicht mafsgeblich.

Mejer Wildermann [5]) trat in einer Notiz über den Dissociationsgrad von Elektrolyten bei 0° der Angabe Wood's entgegen, dafs er keine Uebereinstimmung der aus den Gefrierpunktserniedrigungen sich ergebenden Werthe für die elektrolytische Dissociation mit den aus der elektrischen Leitfähigkeit abgeleiteten annehme. Er halte die Uebereinstimmung vielmehr für eine gute;

[1]) Chemikerzeit. 20, 13—14. — [2]) Americ. chem. J. 18, 375—377; Chem. News 74, 18—19. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 116 — 117. — [4]) Americ. chem. J. 18, 623—624. — [5]) Phil. Mag. 42, 102—103.

die vorhandenen kleinen Differenzen könnten wahrscheinlich durch genaue Bestimmungen bei 0° beseitigt werden.

R. Ihle[1]) untersuchte die Bildung von Ammoniak bei der Elektrolyse der Salpetersäure. Beim letzteren Vorgange geben die an der Kathode freiwerdenden Wasserstoffionen entweder an die Kathode ihre Ladung ab und gehen unter Energieverbrauch in den gasförmigen Zustand über (Polarisation) oder sie spalten unter Wasserbildung Hydroxylionen von der Salpetersäure ab, wobei von der letzteren schliefslich unverbundener Stickstoff übrig bleibt, der entweder als solcher entweicht, oder, falls er genügend Wasserstoff vorfindet, sich mit diesem zu Ammoniak verbindet. Es sind diese Reductionsvorgänge abhängig von der Stromdichte, und von der Geschwindigkeit, mit der die Salpetersäure ihre Hydroxyle abgeben kann. Diese Oxydationsfähigkeit der Salpetersäure wird aber von ihrer Concentration und von der Gegenwart von salpetriger Säure beeinflufst, welche letztere die Oxydationsfähigkeit der Salpetersäure erheblich begünstigt. Die für das Auftreten von Ammoniak nothwendige minimale Stromdichte wurde für verschiedene Concentrationen der Salpetersäure festgestellt. Mit Erhöhung dieser Stromdichte wird die Ammoniakbildung vermehrt. Die Oxydationskraft der Salpetersäure, d. h. ihre Fähigkeit, Hydroxylionen abzuspalten, nimmt mit der Concentration zu, das Reductionsvermögen des an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoffes wächst dagegen mit der Stromdichte. Durch Veränderung der letzteren lassen sich also nach Belieben stärkere oder schwächere Reductionswirkungen erzielen. Durch weitere stärkere Erhöhung der Stromdichte an der Anode wird sich wahrscheinlich eine Umwandlung der elektrischen Energie der $\bar{N}O_3$-Ionen in potentielle chemische Energie unter Bildung von Uebersalpetersäure erreichen lassen.

S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch[2]) studirten die Elektrolyse der Salze und Basen in Gegenwart von Ammoniak zur Aufklärung der Thatsache, dafs dabei stets an der Anode zu wenig Stickstoff frei wird, als dem an der Kathode in Freiheit gesetzten Wasserstoff entspricht. Zu den Versuchen wurde ein Hofmann'sches Dreischenkelrohr benutzt, dessen Kathoden aus Platindrähten bestanden, während zur Anode Graphit verwendet war, um etwaige Nebenreactionen zu vermeiden. — Bei der Elektrolyse von Natriumchlorid neben Ammoniak, bei welcher 10 Proc. Stickstoff zu wenig frei werden, tritt Hypochlorit auf,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 572—576. — [2]) Ber. 29, 2436—2438.

wahrscheinlich als Product einer Einwirkung des nascirenden Chlors auf Ammoniak. Wenn die Menge des Hypochlorits eine gewisse Concentration erreicht hat, verbindet sich das ferner gebildete mit dem Ammoniak zu Chlorstickstoff, der sich auch in der elektrolytischen Flüssigkeit nachweisen läfst. Bildung von Nitrit, Nitrat oder Chlorat findet nicht statt. Der Chlorstickstoff setzt sich mit dem überschüssigen Ammoniak zu Stickstoff um. Die Menge des unzersetzt bleibenden Hypochlorits ist von der Concentration und der Temperatur der Lösung abhängig; sie ist um so kleiner, je reicher die Lösung an Ammoniak und je höher ihre Temperatur ist. Bei 100°, bei welcher Temperatur Hypochlorit nicht bestehen kann, verläuft in einer Lösung von 9 Thln. Chlornatrium auf 1 Thl. Ammoniak in der That die Umsetzung des Hypochlorits in Chlorstickstoff bezw. Stickstoff quantitativ, und ist dann die Menge des entwickelten Stickstoffs der des Wasserstoffs äquivalent. Bei der Elektrolyse von Kaliumjodid in Gegenwart von Ammoniak treten analog Hypojodit und Jodstickstoff, bei der von Kaliumbromid aber blofs Hypobromit auf, bei der von Kaliumfluorid dagegen weder ein Hypofluorit noch ein Fluorstickstoff. Es wird dabei stets zu wenig Stickstoff in Freiheit gesetzt; im letzteren Falle mufs dies seine Ursache in Reactionen des Fluors mit dem Anodenmaterial haben. Bei der Elektrolyse von Kaliumhydrat und Kaliumsulfat in Gegenwart von Ammoniak dient ein Theil des frei werdenden Sauerstoffs zur Bildung von Nitriten und von Stickstoff, der Rest des Sauerstoffs wird als solcher ausgeschieden. Bei der Elektrolyse von verdünntem Ammoniak wird auch Nitrit neben freiem Stickstoff gebildet.

H. Zanninovich-Tessarin. Elektrolytische Dissociation der Lösungen in Ameisensäure [1]. — Die Arbeit liefert einen Beitrag zur Lösung der Frage, welche Abhängigkeit besteht zwischen der chemischen Natur und den physikalischen Eigenschaften eines Lösungsmittels und seiner Kraft, die in ihm gelösten Substanzen in Ionen zu spalten. Nernst hat die durch bislang nur auf wenig umfangreiches Zahlenmaterial gestützte Vermuthung ausgesprochen, dafs Parallelismus zwischen der Diëlektricitätsconstante und dem Ionisationsvermögen der Lösungsmittel bestehe. Da nun die Ameisensäure eine nur wenig kleinere Diëlektricitätsconstante besitzt, als Wasser (für Wasser ist $K = 75{,}50$; für Ameisensäure $K = 62{,}00$ und für Methylalkohol $K = 34{,}05$),

[1] Zeitschr. physik. Chem. 19, 251—260; Gazz. chim. ital. 26, 311—323.

so mufste man bei ihr nach jener Theorie ebenfalls ein hohes Ionisationsvermögen erwarten. Für die Untersuchung erschien Ameisensäure noch deshalb ganz besonders geeignet, weil sie es ermöglichte, den Grad der Ionenspaltung sowohl durch Leitfähigkeitsmessungen, wie auch aus Gefrierpunktserniedrigungen zu ermitteln. Die untersuchten Salze, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorlithium, Bromkalium, Bromnatrium und Bromammonium ergaben nun sämmtlich um 50 Proc. und mehr zu grofse molekulare Erniedrigungen, woraus der Verfasser auf weitgehende Ionenspaltung schliefsen zu sollen glaubt. Merkwürdiger Weise gedenkt der Verfasser gar nicht der Möglichkeit einer durch Massenwirkung herbeigeführten mehr oder weniger weitgehenden Umsetzung, wie $KCl + HCO_2H = KCO_2H + HCl$, welche augenscheinlich ganz ebenso wie Ionenspaltung auf den Gefrierpunkt einwirken würde. Essigsäure und Trichloressigsäure gaben normale Gefrierpunktserniedrigungen, liefsen also Ionenspaltung nicht erkennen, während bei Salzsäure die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen gar nur die Hälfte von den berechneten waren, so dafs hier doppelte Moleküle angenommen werden müfsten. Die mitgetheilten Zahlen sind übrigens insofern etwas bedenklich, als der Grad der Dissociation und Association theilweise von der Concentration merkwürdig unabhängig erscheint, oder den allgemein gültigen Gesetzen geradezu widerspricht. Aus seinen Leitfähigkeitsmessungen glaubt der Autor ähnliche Schlüsse ziehen zu sollen, wie aus reinen Gefrierpunktserniedrigungen, jedoch hat auch bei diesen Neuerungen die grofse Eigenleitung des Lösungsmittels sehr störend gewirkt. Im Grofsen und Ganzen aber hat die Nernst'sche Theorie durch die vorliegende Arbeit doch eine neue Stütze gefunden.

Crum Brown [1]). Ein Versuch zur Veranschaulichung der neueren Theorie der Salzlösungen. — Zu einer Lösung von Ferroacetat wird so viel Essigsäure gesetzt, dafs Schwefelwasserstoff kein Schwefeleisen mehr ausfällt, wird aber Natriumacetat zugefügt, so fällt ein schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen. Die Erklärung dieses Versuches, der auf Grund der älteren Anschauungen nicht zu deuten war, ist einfach darin zu suchen, dafs der Zusatz der Essigsäure die Dissociation des Schwefelwasserstoffs so weit zurückdrängt, dafs keine merkliche Mengen SH-Ionen mehr vorhanden sind und folglich kein Schwefeleisen

[1]) Proc. Roy. Soc. Edinburgh 57—58; Ref. Zeitschr. physik. Chem. 21, 180.

ausfällt. Der Zusatz von Natriumacetat hebt diese zurückdrängende Wirkung der Essigsäure durch Verminderung ihres Dissociationsgrades wieder auf.

W. S. Hendrixson[1]). Beiträge zur Kenntnifs der Dissociation in Lösungen. — Im Anschlufs an den Nernst'schen Vertheilungssatz bestimmte Hendrixson die Vertheilung von Salicyl- und Benzoësäure in Wasser und Benzol resp. Chloroform, indem er gegebene Säuremengen in den Lösungsmittelgemengen auflöste und nach tüchtigem Umschütteln den Gehalt der wässrigen Phase titrimetrisch feststellte. Es boten gerade die vorliegenden Fälle ein besonderes Interesse, weil beide Säuren im Wasser elektrolytisch dissociirt sind und in der anderen Phase Doppelmoleküle bilden. Mit Rücksicht auf diese beiden Dissociationen wurden die Vertheilungsgleichgewichte und die entsprechenden Constanten berechnet. Die Versuchsreihen ergaben in der That, dafs die Constanten von der Concentration unabhängig waren, bestätigten also die aufgestellten Formeln vollständig. Aus den für zwei verschiedene Temperaturen (10° und 40°) gefundenen Constanten konnte weiter die bei dem Zerfall der Doppelmoleküle frei werdende Dissociationswärme berechnet werden. Hendrixson fand so für Benzoësäure in Benzol 8710 g-cal. pro Grammmolekül, in Chloroform 8360 g-cal.; für Salicylsäure 5630 g-cal. in Benzol, 5680 g-cal. in Chloroform. Der Werth für Benzoësäure in Benzol konnte direct calorimetrisch bestätigt werden.

H. Lescoeur[2]). Ueber die Dissociation wasserhaltiger Salze und ähnlicher Verbindungen. — Aus den Dampfspannungen wasserhaltiger Salze bei verschiedenem Wassergehalte suchte Lescoeur Aufschlüsse über die Existenzbereiche und die Zusammensetzung der Hydrate zu gewinnen. Er constatirte für Kaliumcarbonat nur ein Hydrat der Form $K_2CO_3 + 2H_2O$, für Borax folgende drei Formen: 1) prismatischer Borax, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, der bis zu Temperaturen von 60° existenzfähig ist; 2) octaëdrischer Borax, $Na_2B_4O_7 + 5H_2O$, existenzfähig bis 120°; 3) ein Hydrat mit $2H_2O$ oberhalb 125°, das aber nicht sicher nachgewiesen wurde. Folgende Substanzen bilden nur je ein Hydrat: $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, $FeCy_2, 4KCy + 3H_2O$, $K_2C_2O_4 + 2H_2O$. Für das Kaliumbicarbonat konnten keine Resultate erhalten werden, weil die Abspaltung freier Kohlensäure die Dampfspannungsmessungen stört.

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 13, 73—80. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 9, 537—550.

Dr. Joachim Biehringer. Ueber die Elektrolyse organischer Körper[1]). Eine eingehendere, lesenswerthe Zusammenstellung des bisher auf diesem Gebiete Geleisteten. — Nachdem zunächst eine Reihe technischer Verwendungen aufgezählt ist, folgt eine Besprechung der Oxydationswirkungen an der Anode, bezw. Reductionen an der Kathode, sowie der abwechselnden Vereinigung beider (z. B. bei den Drechsel'schen Versuchen über Harnstoff aus carbaminsaurem Ammon u. s. w.). — Ein besonderes Capitel bildet dann die elektrolytische Reduction von Nitrokörpern und Halogenverbindungen, nebst technischen Hinweisen. — Es folgen die Fälle der Vereinigung zweier Anionen (z. B. Erzeugung von Bisulfüren an der Anode), sowie dasjenige vorliegende Material, welches den Zerfall der Anionen unter Reaction mit dem Lösungsmittel, eventuell unter hinzutretender Sauerstoffeinwirkung behandelt. Hier findet sich auch die Elektrolyse gesättigter und ungesättigter Säuren, die Esterbildung durch Elektrolyse. Aufserdem werden diejenigen Substanzen besprochen, welche, ohne Säuren zu sein, ihr durch Metall vertretbares Wasserstoffatom bei der Elektrolyse unter Vereinigung der Reste abspalten (Nitroäthan, Trisulfone u. s. w.). — Der Zusammenschlufs von organischen mit anorganischen Anionen bildet das Ende, sowie ein kleiner Nachtrag zu den Drechsel'schen Versuchen.

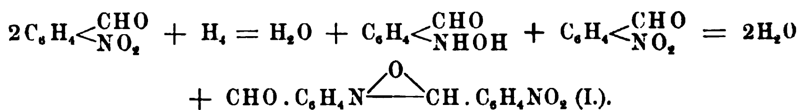
Franz Richarz und Carl Sonnes. Ueber Convectionsströme[2]). Verfassern gelang es, bei Convectionsströmen Wasserstoffsuperoxyd an der Kathode nachzuweisen. Wird die Wasserstoffocclusion möglichst vermieden, so liefs sich bis zu $^8/_9$ der gelieferten Stromintensität durch Wasserstoffsuperoxydbildung erklären. 1 bis 1,2 Daniell erzeugen am reichlichsten. Jene Superoxydbildung wird ferner als Ursache des plötzlichen starken Anwachsens der Stromintensität bei Ueberschreitung von ein Daniell angenommen. — Schliefslich gelang es ganz analog in einer wässrigen Natronhydratlösung an der Kathode Natriumsuperoxyd, dagegen nicht in Barytwasser Baryumsuperoxyd nachzuweisen.

Ludwig Gattermann. Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper[3]). In Fortsetzung früherer Arbeiten hat der Verfasser (zusammen mit A. E. Lockhart und C. Weinlig) in analoger Art durch elektrolytische Reduction in concentrirter

[1]) Naturw. Rundschau 11, 622—624; 637—639; 649—650; 661—663. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 145—158. — [3]) Ber. 29, 3034—3037.

Schwefelsäure m-Nitroacetophenon, m-Nitrobenzophenon und m-Nitrophenyl-p-tolylketon in die entsprechenden Amidooxykörper $C_6H_3(\overset{4}{N}H_2)(O\overset{2}{H})(CO.\overset{1}{C}H_3)$, *F.P.* 110°; $C_6H_3(\overset{4}{N}H_2)(O\overset{2}{H})(CO.\overset{1}{C}_6H_5)$, *F.P.* 107°; $C_6H_3(\overset{5}{N}H_2)(O\overset{2}{H})(CO.\overset{1}{C}_6H_4.CH_3)$, *F.P.* 93° übergeführt, welche in Alkalien unter Färbung lösliche, aber farblose, salzsaure Salze bildende Körper vorstellen.

Ludwig Gattermann. Dasselbe [1]). — P- und m-Nitrobenzaldehyd ergaben, in erwähnter Art elektrolytisch reducirt, der erste ein bei 224°, der zweite ein bei 191° schmelzendes Product der Formel $\overset{1}{C}HO.C_6\overset{(4.3)}{H_4}N\overset{O}{\diagup\!\!-\!\!\diagdown}\overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{(4.3)}{N}O_2$, welches (gemäfs einem Phenylhydroxylaminderivat), mit Eisenchlorid oxydirt, p- bezw. m-Nitrosobenzaldehyd (*F.P.* 137 bis 138° bezw. 107°) lieferte. Daneben entstehen die zugehörigen Nitroaldehyde, sowie mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Verbindungen, bei 190° schmelzend (Anhydrid des p-Aldehydophenylhydroxylamins vermuthet) und bei 129° (neben m-Nitrobenzaldehyd), vielleicht mit dem Bamberger und Friedmann'schen Reductionsproduct desselben durch Zinkstaub identisch. — Nachdem Bamberger die Condensation von Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd zu $C_6H_5N\overset{O}{\diagup\!\!-\!\!\diagdown}CH.C_6H_5$ gezeigt hat, ist folgender Reactionsverlauf wahrscheinlich (unter intermediärer Bildung von Aldehydophenylhydroxylamin):



$$2C_6H_4<^{CHO}_{NO_2} + H_4 = H_2O + C_6H_4<^{CHO}_{NHOH} + C_6H_4<^{CHO}_{NO_2} = 2H_2O$$
$$+ CHO.C_6H_4N\overset{O}{\diagup\!\!-\!\!\diagdown}CH.C_6H_4NO_2 \text{ (I.)}.$$

In dem letzten Product kann die NO_2-Gruppe wieder in NHOH übergehen und sich mit einem intacten Molekül oder Nitrobenzaldehyd von Neuem condensiren, was bei langer Stromeinwirkung thatsächlich eintritt.

Ludwig Gattermann. Dasselbe [2]). — Nach Gleichung (I.) im vorhergehenden Referat sollte Nitrobenzol zunächst Phenylhydroxylamin liefern, welches bei Gegenwart von Benzaldehyd mit diesem das erwähnte Bamberger'sche Condensationsproduct geben mufste. Dasselbe entsteht in der That aus einem Gemisch

---

[1]) Ber. 29, 3037—3040 (zusammen mit Alway). — [2]) Daselbst, S. 3040—3042 (zusammen mit Würst und Bohn).

von Nitrobenzol und Benzaldehyd bei der elektrolytischen Reduction (in Eisessig und concentrirter Schwefelsäure), wodurch für die Producte derselben, die Amidophenole und die in den zwei vorhergehenden Referaten beschriebenen, die *intermediäre Entstehung von Hydroxylaminderivaten* nachgewiesen ist. — In analoger Art gelang es, o-, m- und p-Nitrotoluol, Nitro-p-Xylol und m-Nitrobenzoësäure einerseits, mit Benzaldehyd andererseits zu Condensationsproducten der allgemeinen Formel $R.C_6H_4N{<}\overset{O}{\text{——}}{>}CH.C_6H_5$, zu verbinden, welche bei der Oxydation die entsprechenden Nitrosokohlenwasserstoffe $R.C_6H_4.NO$ lieferten und mit Säuren Benzaldehyd abspalteten, zum Theil auch aufserordentlich stark lichtbrechende Krystalle (z. B. das Product aus Nitro-p-Xylol) vorstellten.

E. J. Constam und A. von Hausen. Elektrolytische Darstellung einer neuen Classe oxydirender Substanzen[1]. — Nach bekannter Theorie dissociiren Salze M_2CO_3 zunächst in $\overset{+}{M}$ und $M\overset{-}{CO_3}$. Letztere Anionen können sich zu zwei an der Anode vereinigen. Damit übereinstimmend gelang es, bei einer -10° nicht überschreitenden Temperatur durch Elektrolyse von concentrirtester Pottaschelösung (bei wechselnden Stromdichten) an der Anode ein himmelblaues, getrocknet weifses Pulver zu gewinnen, welches einen als Kaliumpercarbonat (überkohlensaures Kalium) bezeichneten Körper $K_2C_2O_6$ (angenommene Structurformel $\left.\begin{array}{l} K{-}O{-}C{=}O\,O \\ \qquad\qquad\quad | \\ K{-}O{-}C{=}O\,O \end{array}\right)$ enthält, als Carbonat eines Holoxyds, des Kaliumsuperoxyds aufgefafst. Denn er giebt mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd (neben Sulfat und CO_2), ebenso mit verdünnter Kalilauge. Bläut Jodkaliumstärke, besitzt oxydirende Eigenschaften und reducirt die Superoxyde des Bleies, Mangans und Silberoxyds. Zersetzt sich, gelinde erwärmt, in Kaliumcarbonat, Kohlensäure und Sauerstoff, welche Zersetzung zur Analyse benutzt wurde, wie auch 2. die Oxydation von Mohr'schem Salz und Rücktitrirung mit Permanganat, 3. die volumetrische Bestimmung des ausgetriebenen Sauerstoffs und Kohlendioxyds in Pettersson's Apparat. Drei Proben ergaben so bis zu 77,91 Proc. Percarbonat, neben Bicarbonat und Carbonat. Von Rubidium-, Natrium-, Ammoniumpercarbonat gelang es, das

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 137—144.

erstere gleichfalls darzustellen, die beiden anderen in Lösung nachzuweisen.

Walther Löb. Die Bedeutung der Elektrochemie für die organische Chemie [1]). — Als theoretische Folgerung, welche die Lehre von der Elektrochemie der organischen Chemie aufzwingt, nimmt der Verfasser, ausgehend von der Definition des freien und gebundenen Atoms, an, dafs bei Oxydation, Reduction, Substitution der chemische Austausch (auch bei Nichtelektrolyten) in *Ionenform* vor sich geht, und dafs diese Ionenerzeugung (und damit die Reactionsfähigkeit) auch durch katalytisch wirkende Substanzen veranlafst werden könnte. — Elektrolyse und Elektrosynthese gestatten einen schärferen Einblick in das Wesen chemischer Reactionen, unter Herbeiziehung der Folgerungen aus der Dissociationstheorie. Durch Elektrolyse von 1. alkoholischer Phtalsäurelösung, 2. mit Schwefelwasserstoff gesättigter Essigsäure entstand z. B. bei Nr. 1 das Anhydrid, dann der Bi-Ester, bei Nr. 2 liefs sich Thioessigsäure nachweisen, aber keine anodische Schwefelabscheidung bemerken. Bei Nr. 1 und Nr. 2 wird daher *intermediäre Säureanhydridbildung* angenommen, welche auch der Esterbildung durch Chlorwasserstoff (in alkoholischer Säurelösung) vorhergehen kann, indem zwei Säuremoleküle, ein H- und OH-Ion abspaltend, Anhydrid erzeugen. Mit Meldola's Hypothese nicht einverstanden, betrachtet Verf. bei *alkalischer Reduction* von Nitrokörpern diese zunächst mit dem Lösungswasser zusammen [z. E. $R.N{\lessgtr}^{O}_{O} + H_2O = R.N(OH)_4$]. Das reducirende Metall sucht Hydroxylionen unter Bildung der Reste $R.N(OH)_{4-x}$ zu entziehen, welche letzteren dann unter Wasserabspaltung, oder gegenseitiger Addition R-Di-Hydroxylamine, $\left(R.N{<}^{OH}_{OH}\right)$, Nitroso-, Azoxy- und Azokörper (wohl auch $R.N{\lessgtr}^{\;O}_{OO}{\gtrless}N.R$) durch eventuell entwickelten Wasserstoff weiter Hydrazo- und Amidokörper liefern. In *saurer Lösung* werden gewöhnlich letztere beiden durch fast allein vorhandene Wasserstoffionen gebildet, in bestimmten Fällen (*neutrale Lösung*, schwach basisches Metall) findet gleichzeitig Hydroxylabspaltung und Wasserstoffaddition, z. B. an den Rest $R.N(OH)_4$ statt (Bildung von Hydroxylaminen). — Analog der intermediären Phenylhydroxylaminbildung bei der elektrolytischen Nitrobenzolreduction wird eine intermediäre von

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 42—48.

Phenylchlor- (bezw. brom-)amin bei der gleichen Reduction in Gegenwart von Salz- bezw. Bromwasserstoffsäure befürwortet, in dem alsdann thatsächlich ein leicht zersetzliches, alsbald in ein Gemenge von p- und o-Chlor- (bezw. Brom-)anilin übergehendes Zwischenproduct faſsbar war. $C_6H_5NO_2 + 4H + HCl = \mathit{C_6H_5NHCl} + 2H_2O = $ o-p-$C_6H_4ClNH_2 + 2H_2O$. Von Substitutionen am positiven Pol, durch Anionen organischer Salze, gelang die Bromirung von Salicylsäure und in alkalischer Lösung die Erzeugung von Bromstyrol aus Zimmtsäure, nebst Synthetisirung von Nitrokörpern. — Die Elektrochemie vermag schlieſslich der organischen Chemie vortheilhafte Arbeitsmethoden zu bieten. In dieser Hinsicht werden kurz geschlossene Elemente (eventuell unter Anwendung von Druck, Rückfluſskühlern, Wärme u. s. w.) empfohlen, bei denen die zu untersuchende Reaction gleichzeitig als Stromquelle dient und einige Arten derselben beschrieben. — Z. B. giebt Nitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure in einer Thonzelle mit Platin, umgeben von verdünnter Schwefelsäure mit amalgamirtem Zink, bei metallischer Verbindung von Zink und Platin in einigen Stunden einen Brei von Amidophenolsulfat, in dem ein beträchtlicher Strom circulirt.

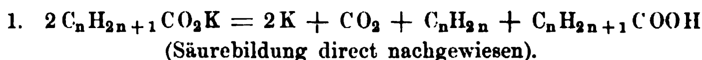
Walther Löb. Elektrolytische Reduction des Nitrobenzols in salzsaurer Flüssigkeit [1]. — Die erwähnte Erzeugung von Chloranilinen auf elektrischem Wege aus Nitrobenzol wird eingehender bezüglich der angewandten Versuchsbedingungen besprochen, das als Phenylchloramin, C_6H_5NHCl, angesehene Zwischenproduct vergeblich als solches nachzuweisen gesucht, Trennung und Reinigung des o- und p-Chloranilins erörtert. Ferner finden sich, wie damals empfohlen, kurz geschlossene Elemente beschrieben (Thon- oder Kohlecylinder, darin Nitrobenzol mit Salzsäure, event. + Eisessig und eingetauchter Kohlenelektrode, umgeben von verdünnter Schwefelsäure, oder angesäuerter Eisenoxydulsulfatlösung mit amalgamirtem Zinkstab), in welchen die ebengenannte Reaction sich in wesentlich gleichem Sinne (dunkelviolette Base als Nebenproduct) abspielt und deren Elektrodenspannung und gelieferte Stromintensität gemessen, die Raschheit des Reactionsverlaufs in denselben untersucht wird (z. B. Reduction von 20 g Nitrobenzol in 20 Stunden). 10 g Nitrobenzol in 100 ccm Alkohol und 30 ccm Salzsäure liefern aber sowohl mit primärer Stromquelle, als auch im Element selbst reducirt, hauptsächlich salzsaures Benzidin neben Azobenzol und Chloranilin. Bei salzsaurem Anilin in

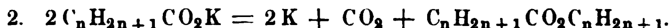
---

[1] Ber. **29**, 1894—1899.

rauchender Salzsäure entstand eine feste, schon an der Luft in Anilin sich zurückverwandelnde Base.

J. Hamonet. Zur Elektrolyse der fetten Säuren [1]. — Bei derjenigen von Kaliumbutyrat und Isobutyrat (in wässriger Lösung) enthielt das entweichende Gasgemisch zum gröfseren Theil neben Kohlendioxyd das schon von Bunge nachgewiesene Propylen, während die bei der Elektrolyse gebildete, aufschwimmende Schicht im ersten Fall buttersaures, im zweiten isobuttersaures Isopropyl lieferte. [Auch entstand hier wenig eines bei 130 bis 160° siedenden, pfefferartig (odeur poivrée) riechenden Products.] In der, unter der Schicht befindlichen, wässrigen Anodenflüssigkeit war relativ reichlich Isopropylalkohol gelöst. Hexan war in wahrnehmbarer Menge nicht nachweisbar. — Ueberhaupt bildete sich in mehreren, von dem Autor untersuchten Fällen der durch Kolbe typisch gewordene, gesättigte Kohlenwasserstoff nicht oder fast nicht, dagegen der Alkohol mit 1 C-Atom weniger als die elektrolysirte Säure immer, unter Umständen bis zu über $^1/_3$ des gesammten Elektrolysenproducts. Seine Constitution ist nicht immer die zu erwartende. — Zur Erklärung der Vorgänge erscheint eine etwaige oxydirende Wirkung des Stroms entbehrlich. Es wird formulirt:


1. $2\,C_nH_{2n+1}CO_2K = 2\,K + CO_2 + C_nH_{2n} + C_nH_{2n+1}COOH$
(Säurebildung direct nachgewiesen).


2. $2\,C_nH_{2n+1}CO_2K = 2\,K + CO_2 + C_nH_{2n+1}CO_2C_nH_{2n+1}$.

Der Alkohol entsteht durch Esterverseifung oder Hydratation des ungesättigten Products. — In sehr geringer Menge treten noch andere Körper auf, als die beschriebenen.

H. Wislicenus. Ueber „activirte“ Metalle (Metallpaare) und die Verwendung des activirten Aluminiums zur Reduction in neutraler Lösung [2]. — Die Metallcombinationen im Allgemeinen lassen sich bezüglich der chemischen Activität in folgender Reihe anordnen: 1. Metallverbindungen (Metalle chemisch in bestimmten Proportionen mit einander verbunden) sehr indifferent. 2. Legirungen (wahre, metallische Lösungen) ziemlich indifferent. 3. „Activirte“ Metalle (Metallpaare) sehr active Contactcombinationen. 4. Galvanische Elemente (Metalle durch Elektrolyte verbunden). Nach Betrachtung der Eigenschaften der Legirungen und der Metallverbindungen, in denen die Metalle zwar nach dem Gesetz

---

[1]) Compt. rend. **123**, 252—254. — [2]) J. pr. Chem. [2] **54**, 18—65.

der multiplen Proportionen zusammentreten, häufig jedoch dem Valenzgesetz nicht gehorchen, wird die Theorie der „activirten“ Metalle entwickelt. Die elektrolytische Lösungstension eines Metalles kann enorm erhöht werden, wenn man es zur Anode in einem Stromkreise macht. Durch katalytisch wirkende Mittel kann die Geschwindigkeit dieses Ueberganges stärker als durch Temperaturerhöhung bis zu rapidem Verlauf gesteigert werden. Activirte Metalle sind Metallcombinationen, welche zu Stande kommen, wenn man die Metalle in innigste molekulare Berührung und gleichzeitig mit zersetzlichen Flüssigkeiten in Verbindung bringt. So setzt sich das Aluminium sehr allmählich mit Wasser um, eine kaum nachweisbare Menge von Quecksilber als Katalysator steigert die Reaction zu rapidem Verlauf. In chemischen Zeichen würde man diese Combinationen wie bisher die Metallpaare beispielsweise mit Al(Hg) bezeichnen. Unter Heranziehung der theoretischen Vorstellungen der modernen Elektrochemie wird eine grofse Anzahl von bekannten Thatsachen und eigenen Beobachtungen zur Stütze der aufgestellten Theorie angeführt. Es folgt eine kritische Besprechung der Literatur, welche über die Wirkung der „activirten“ Metalle vorhanden ist, und insbesondere ist von Interesse die sehr genaue Zusammenstellung aller Veröffentlichungen über die reducirende Wirkung des activirten Aluminiums, sowie überhaupt über Reduction in neutraler Lösung. Das für viele Zwecke brauchbare, durch Quecksilber activirte Aluminium ist als neutrales Reductionsmittel bemerkenswerth. Das Aluminium wird am besten activirt durch kurze Berührung von Aluminiumgries mit einer verdünnten Lösung von $HgCl_2$ in absolutem Alkohol (erhalten durch Schütteln von Sublimatpulver mit absolutem Alkohol und Verdünnen der Lösung auf das 10fache Volumen). Auch eine ätherische Sublimatlösung ist verwendbar, wenn Alkohol ausgeschlossen werden soll. Nach Abspülung des Aluminiumgrieses mit absolutem Alkohol und Aether erhält man ein völlig wasserfreies Präparat. Das bei dem Reactionsprocefs entstehende, schlammartig sich absetzende Aluminiumhydroxyd saugt häufig die Reductionsproducte auf und hält sie hartnäckig fest (basische Stoffe werden fester gehalten, als saure oder neutrale), so dafs z. B. Anilin selbst durch mehrmaliges Auswaschen mit Aether nicht entfernt werden konnte. Es wird deshalb vermuthet, dafs sich bei den Reductionsvorgängen Aluminate organischer Basen bilden. Aus den Resultaten der ausführlich beschriebenen Reductionsversuche werden folgende Schlufsfolgerungen gezogen: Al(Hg) wurde als geeignet befunden zur

Reduction der Nitrokörper, sowohl zu Aminen, als auch zu den empfindlichen Hydroxylaminen, zur Reduction der Ketone im Allgemeinen, zur Reduction der Ketonsäureester ohne Verseifung, der Diketone, der Säureamide und -anilide, zur Resubstitution der Halogene in empfindlichen Verbindungen, zur Hydrirung der Azogruppe. Dagegen ist Al(Hg) nicht geeignet zur Hydrirung aromatischer Kerne oder der Doppelbindung in offenen Kohlenstoffketten, zur Reduction von Nitrilen und Verbindungen, die durch Al vertretbaren Wasserstoff besitzen.

Felix B. Ahrens. Ueberführung von Nitrilen in Amine durch Elektrolyse [1]). — Die Reduction der Nitrile zu Aminen gelingt auch auf elektrolytischem Wege. Während in saurer Lösung die Ausbeute an Amin um so höher sich stellt, je gröfser das Molekulargewicht des angewandten Nitriles ist, gewinnt beim Arbeiten in alkalischer Lösung der Verseifungsprocefs, wodurch das Nitril in Säure und Ammoniak gespalten wird, derart die Oberhand, dafs nur Spuren von Amin entstehen. Acetonitril lieferte in fünfprocentiger Schwefelsäure als Base nur Ammoniak, Propionitril neben Ammoniak nicht unerhebliche Mengen von n-Propylamin, Benzonitril endlich nur Benzylamin. Die entstandenen Basen wurden nach Abtrennung des gebildeten Ammoniaks durch absoluten Alkohol als Salmiak in Form ihrer Chloroplatinate identificirt und analysirt.

Louis Liebmann. Ueber die Elektrolyse von Hydrochinon [2]). — Versuche, elektrochemisch gewonnenes Anilinschwarz in Chinon elektrolytisch überzuführen, waren von negativem Resultat. Die Elektrolyse von Hydrochinon lieferte unter gewissen Bedingungen geringe Mengen Chinon. Das Hauptproduct, das sich glatt und quantitativ bildet, ist Chinhydron in fast analysenreinem Zustande als grofse, grüne Nadeln. Die wässrige, mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Hydrochinonlösung wird in einer U-Röhre einem Gleichstrome unterworfen. Die Stromstärke kann verschieden sein, doch darf kein Sauerstoff entwickelt werden. Die Elektroden sind Platin oder Kohle. Ein Diaphragma ist nicht nöthig. An der Kathode findet bald Wasserstoffentwicklung statt, während an der Anode sich das Chinhydron in langen, grünen Nadeln ausscheidet. Versetzt man die Lösung mit Salpetersäure anstatt Schwefelsäure, so entsteht etwas Chinon neben dem Chinhydron. Der elektrische Strom hat also etwa die Wirkung von schwachen

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 99—100. — [2]) Daselbst 2, 497—499.

Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid oder rothes Blutlaugensalz. Der Wechselstrom liefert genau die gleichen Resultate. Die Stromstärke betrug bis 10 Amp. Die Versuche geschahen im Kohlrausch'schen Knallgasvoltameter.

Karl Elbs. Die elektrolytische Oxydation des p-Nitrotoluols [1]. — Die Oxydation unter den von Elbs angegebenen Bedingungen führt zu Nitrobenzylalkohol, der sich nicht weiter oxydirt. Nitrobenzoësäure wurde nicht erhalten. Anoden- und Kathodenflüssigkeit sind getrennt. Letztere ist concentrirte Schwefelsäure, erstere Nitrotoluol, Eisessig, concentrirte Schwefelsäure und etwas Wasser. Die Anode ist Platinblech, die Kathode Nickeldrahtnetz. Die Stromstärke 1 bis 2 Amp., die Temperatur 100°. Nach Beendigung wird die Anodenflüssigkeit mit Dampf abgetrieben, der Rückstand mehrere Male mit Wasser ausgekocht; aus dem Filtrat erhält man den p-Nitrobenzylalkohol in Nadeln. Aus den Mutterlaugen wird noch durch Ausäthern ein Theil Benzylalkohol gewonnen. Ausbeute 7 g aus 15 g p-Nitrotoluol.

Walther Löb. Neue Arbeitsmethoden der organischen Chemie [2]. — Löb schlägt vor, elektrolytische Reactionen in der Weise auszuführen, dafs man die Reaction selbst als Stromerzeugerin benutzt. So entsteht z. B. bei folgender Anordnung

$\underbrace{\text{Platin, Nitrobenzol in Schwefelsäure}}_{\text{im Thoncylinder}}$ verdünnte Schwefelsäure, Zink

unter Kurzschlufs ein Strom, der bei sehr geringem Widerstande trotz kleiner Spannung grofse Intensität ergiebt und also einen raschen Verlauf, in diesem Falle glatte Reduction zu Aminophenol, bewirkt. Bei alkalischer Reduction befindet sich Platin mit der organischen Säure und Alkali in dem einen, Zink und verdünnte Schwefelsäure im anderen Cylinder. Löb hat auch dazu passende Apparate construirt.

Richard Lorenz. Die elektrolytische Zersetzungsspannung von geschmolzenem Chlorzink [3]. — Frühere Versuche zur Ermittelung derselben wurden durch genauere ersetzt. — Noch nicht völlig entwässertes (mittelst Strom von 72 Volt) und bleifreies, besser und vollständig gereinigtes Chlorid (scharfer Zersetzungspunkt) ergaben die Zersetzungsspannung des letzteren zu 1,5 Volt zwischen dem Schmelzpunkt des Zinks (419°) und dem Siedepunkt des Chlorzinks (730°).

---

[1] Zeitschr. Elektrochem. 2, 522—523. — [2] Ber. 29, 1390—1392. — [3] Zeitschr. anorgan. Chem. 12, 272—276.

K. F. Ochs. Ueber Oxydations- und Reductionsketten neben einem Beitrag zur Sauerstoffkatalyse der schwefligen Säure[1]). — Der Verfasser wollte Material für die Kenntnifs der Beschleunigungsvorgänge bei Oxydationen sammeln. Er vermuthete den Grund dieser Beschleunigungen in Aenderungen des chemischen und daher auch des elektrischen Potentials, durch den Zusatz der katalytisch wirkenden Stoffe, aus welchem Grunde er zunächst die Untersuchung der elektrischen Potentiale von Oxydations- und Reductionsmitteln in Angriff genommen hat. Der Autor unterscheidet zunächst zwei Arten von Oxydations- und Reductionselektroden, nämlich solche, bei welchen die Umsetzungsproducte praktisch indifferent sind, und solche, bei denen sie ein entgegengesetztes Potential hervorzubringen streben. Erstere, z. B. Platin in Kaliumsulfid, das in das indifferente Sulfat übergeht, sind unpolarisirbar; letztere, z. B. Platin in Ferrosulfat, das in das Oxydationsmittel Ferrisulfat übergeht, sind „principiell inconstant". Für principiell inconstante Ketten entwickelt der Verfasser, dafs sie je nach dem Potential, mit dem sie verglichen werden, alle Potentiale zwischen den Grenzwerthen der beiden reinen Stoffe annehmen können. Wenn nun ein solcher „umkehrbarer Stoff" einem Oxydationsmittel zugesetzt wird, dessen Potential zwischen den beiden äufsersten Werthen der ersteren liegt, so nimmt der Verfasser an, dafs das Oxydationsmittel den umkehrbaren Stoff so weit oxydiren kann, dafs sein Potential über dem des Oxydationsmittels liegt. Dadurch werde das chemische Potential auf höhere Werthe transformirt, und es entstehe dadurch ein schnellerer Ablauf der entsprechenden Reaction, wenn die fraglichen Stoffe unmittelbar mit einem Reductionsmittel gemischt werden.

A. A. Jakowkin. Ueber die Dissociation polyhalogener Metallverbindungen in wässriger Lösung[2]). — Die Dissociationsconstante des Jodkaliums in wässriger Lösung erwies sich als ganz unabhängig von der Concentration des Jodkaliums. Auch wurden für alle untersuchten Trijodmetalle

$$\left(HJ_3;\ KJ_3;\ NaJ_3;\ LiJ_3;\ \frac{Ba}{2}J_3\right)$$

dieselben Constanten gefunden: eine weitere, treffliche Bestätigung für die Richtigkeit der Ionisationshypothese; denn da nur mit stark verdünnten Lösungen gearbeitet wurde, welche sehr weitgehend ionisirt sind, mufs es für die Gleichgewichtsverhältnisse

---

[1]) Ref. Zeitschr. physik. Chem. 19, 187 f. — [2]) Daselbst 20, 19—39.

des Ions $J'_3 [J'_3 \rightleftarrows J' + J_2]$ natürlich gleichgültig sein, aus welcher Verbindung das Ion ursprünglich stammt. Für die entsprechenden Tribromide wurden die analogen Beziehungen gefunden. Es wurde weiterhin auch noch der Einfluſs verschiedener Sulfate, Nitrate etc. auf die Vertheilung von Jod und Brom zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff resp. Kohlenstofftetrachlorid untersucht, jedoch muſs bezüglich der Einzelheiten und anderer Resultate der Arbeit auf diese selbst verwiesen werden.

H. C. Jones und Ch. R. Allen [1]) benutzen die Anwendung von Phenolphtaleïn zur Erläuterung der dissociirenden Wirkung des Wassers. — Während Phenolphtaleïn in absolut alkoholischer Lösung von Aetzalkalien geröthet wird, erzeugt Ammoniak erst auf Zusatz von ziemlich viel Wasser eine Rothfärbung. Dies läſst sich auf folgende Weise erklären: Wie vorgenommene Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit wässrig alkoholischer Lösungen von Kalihydrat und von Ammoniak bei steigendem Alkoholgehalte ergaben, ist in alkoholischer Lösung das erstere dissociirt, die Dissociation von Ammoniumhydroxyd aber völlig zurückgedrängt. Beim Zusatz von alkoholischem Aetzkali zu einer alkoholischen Phenolphtaleïnlösung vereinigt sich das Hydroxylion des Aetzkalis unter Wasserbildung mit dem farblosen Wasserstoffkation des Phenolphtaleïns; das roth gefärbte Anion dieses letzteren wird frei und theilt seine Färbung der Flüssigkeit mit. Beim Zusatz von alkoholischem Ammoniak zu der Phenolphtaleïnlösung kann der entsprechende Vorgang nicht eintreten, da das Ammoniumhydroxyd in der alkoholischen Lösung nicht dissociirt ist. Setzt man nun aber Wasser zu, so tritt Dissociation des Ammoniumhydroxyds und damit auch des Phenolphtaleïns unter Rothfärbung ein. Diese Erscheinung kann als Vorlesungsversuch zur Demonstration der dissociirenden Wirkung des Wassers dienen.

G. Carrara [2]) veröffentlichte in einer ausführlichen Arbeit über die Theorie der elektrolytischen Dissociation in anderen Lösungsmitteln als Wasser zunächst eingehende Untersuchungen über die Leitfähigkeit zahlreicher Elektrolyten in Methylalkohol. — Es wurden 35 verschiedene Elektrolyte, darunter die Haloïde und Hydroxyde der Alkalien und von organischen Ammonium- und Sulfinbasen, ferner Amine, Alkaliacetate und -methylate, Essigsäure und die Halogenwasserstoffsäuren, geprüft. Die Messungen erfolgten nach der Kohlrausch'schen Methode. Die aus den er-

---

[1]) Americ. chem. J. 18, 377—381; Chem. News 73, 299. — [2]) Gazz. chim. ital. 26, 119—195.

haltenen Resultaten gezogenen Schlüsse sind folgende: Methylalkohol wirkt auf die meisten der darin löslichen Elektrolyten ähnlich wie Wasser dissociirend; die Wirkung ist meistens etwas weniger stark als die des Wassers, in einigen Fällen aber sogar noch stärker. Die molekulare Leitfähigkeit in methylalkoholischer Lösung nimmt mit der Verdünnung zu; ein constantes Verhältnifs zwischen der Leitfähigkeit in methylalkoholischer und der in wässriger Lösung scheint nicht zu existiren. Die (durch Extrapolation abgeleiteten) Grenzwerthe der Leitfähigkeit in Methylalkohol sind im Allgemeinen kleiner, in einigen Fällen gleich oder sogar gröfser als die in Wasser. Die aus den Grenzwerthen der Leitfähigkeit berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten sind nicht immer constant, sondern differiren oft, je nach der Natur des anderen Ions. Die Grenzwerthe scheinen nicht einer völligen Dissociation, sondern einem besonderen Gleichgewichtszustande zu entsprechen. Ferner sind die nach der ebullioskopischen Methode bestimmten Gröfsen für den Dissociationsgrad nicht in Uebereinstimmung mit den für gleiche oder fast gleiche Concentrationen aus der elektrischen Leitfähigkeit abgeleiteten Werthen. Während die anderen Säuren, ebenso wie die Basen, in Methylalkohol ein bedeutend kleineres Leitungsvermögen als in Wasser besitzen, ist das der Halogenwasserstoffsäuren für beide Lösungsmittel fast gleich, wird aber in Methylalkohol schon durch sehr kleine Mengen Wasser stark vermindert. Dies letztere scheint in einer Dissociation des Wassers begründet zu sein, welche die der Säure zurückdrängt. Das Verdünnungsgesetz scheint sich für methylalkoholische Lösungen im Allgemeinen zu bestätigen, und zwar entspricht die Ostwald'sche Formel mehr dem Verhalten der Säuren und Basen, die von Rudolfi besser dem der Salze. Die Reihenfolge, in der die verschiedenen Elektrolyte nach der Gröfse ihrer Leitfähigkeit auf einander folgen, ist nicht die gleiche für methylalkolische und für wässrige Lösungen.

R. Salvadori[1]) beschrieb im ersten Theile einer gröfseren Arbeit über elektrolytische Dissociation in Beziehung zu den Aenderungen der Temperatur seine kryoskopischen und ebullioskopischen Untersuchungen über die wässrigen und methylalkoholischen Lösungen einiger Chloride. — Die verdünnten Lösungen verschiedener gefärbter Chloride sind bekanntlich anders gefärbt, als die concentrirten, nehmen aber beim Erhitzen die Färbung der letzteren an. Hieraus ergiebt sich der Schlufs, dafs im

---

[1]) Gazz. chim. ital. **26**, 237—254.

Gegensatz zu der Annahme, die elektrolytische Dissociation nehme mit der Temperatur zu, diese Salze in wässriger Lösung bei 0° stärker dissociirt sind, als beim Siedepunkt ihrer Lösungen. Dies wurde durch eingehende Bestimmungen der Gefrierpunkts- und Siedepunktserniedrigungen wässriger Lösungen der Chloride des Kupfers, Kobalts, Nickels und Mangans bestätigt. Der Dissociationsgrad dieser Chloride ist beim Gefrierpunkte ihrer wässrigen Lösungen für verschiedene Concentrationen nahezu gleich, beim Siedepunkte steigt er dagegen, besonders für Nickelchlorid und Manganchlorid, mit der Concentration. Die Untersuchung der Siedepunktserniedrigungen methylalkoholischer Lösungen der obigen Chloride ergab, dafs dieselben mit Ausnahme von Nickelchlorid in methylalkoholischer Lösung auch beim Siedepunkte nur sehr wenig dissociirt sind. Quecksilberchlorid zeigt dagegen in kochender methylalkoholischer Lösung stärkere Dissociation, als in kochender wässriger oder äthylalkoholischer Lösung.

F. L. Kortright[1]) untersuchte die Wärmetönung der elektrolytischen Dissociation einiger organischer Säuren. — Er bestimmte zunächst die molekulare Leitfähigkeit verschieden concentrirter Lösungen der Kaliumsalze der Säuren bei 0°, berechnete μ_∞ für die Säuren bei 0° nach der Formel:

$$\mu_{\infty\,\text{Säure}} = \mu_{\infty\,\text{HCl}} - \mu_{\infty\,\text{KCl}} + \mu_{\infty\,\text{Kaliumsalz}}$$

und leitete aus den Leitfähigkeitsbestimmungen der Säuren und μ_∞ derselben die Werthe für den Dissociationsgrad und daraus die Dissociationsconstanten für 0° ab. Aus den letzteren und den von Ostwald für 25° berechneten ergaben sich dann nach der van't Hoff'schen Formel die Werthe für die Dissociationswärme. Dieselben wurden in Uebereinstimmung mit den von Jahn und Arrhenius erhaltenen Resultaten für die einbasischen Säuren negativ gefunden; diese Säuren geben also bei der Dissociation Wärme ab. Die Wärmeabgabe nimmt zu, wenn Wasserstoffatome durch Halogen ersetzt werden, und zwar beim Eintritt eines zweiten Halogenatoms mehr als bei dem des ersten. Die Einführung einer zweiten Carboxylgruppe in das Molekül hat Wärmeaufnahme bei der Dissociation zur Folge, und zwar eine um so gröfsere, je weiter die zweite Carboxylgruppe von der ursprünglichen entfernt ist.

---

[1]) Americ. Chem. Soc. J. **18**, 365—371; Chem. Centr. 1896, II, 4.

Chemisches Gleichgewicht.

F. W. Küster. Ueber die Reaction zwischen Ferrisalzen und Jodiden in wässrigen Lösungen[1]. — Von Seubert und seinen Schülern ist eine Reihe von Arbeiten über die Reactionen zwischen Eisensalzen und Jodiden veröffentlicht worden[2]. In diesen Arbeiten war nirgends der Versuch gemacht worden, das umfangreiche Material, welches die mühevollen und ausgedehnten Arbeiten zu Tage gefördert hatten, im Lichte der modernen Theorien über die Salzlösungen und die Reactionen in diesen zusammenzufassen, trotzdem schon eine ganz oberflächliche Betrachtung zeigte, wie lohnend ein derartiger Versuch sein mufste. Die Autoren versuchten vielmehr immer wieder, für ihre Resultate Erklärungen zu geben, die sich zu den neueren Lehren in directen Widerspruch setzten. F. W. Küster hat es deshalb unternommen, die Resultate Seubert's vom Standpunkte der Theorie der Elektrolyte aus zusammenzufassen. — Die Voraussetzung liegt nahe, dafs bei den Reactionen zwischen Ferrisalzen und Jodiden die allen Ferrisalzen gemeinsamen Ferriionen $Fe^{\cdots}$ und die allen Jodiden gemeinsamen Jodionen J' in erster Linie eine Rolle spielen, dafs die zur Jodabscheidung führende Reaction die folgende ist:



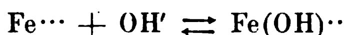
$$Fe^{\cdots} + J' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + J.$$

Hiernach müssen alle Umstände, welche der Bildung der Ionen $Fe^{\cdots}$ und J' förderlich sind, auch die Jodabscheidung begünstigen, während Umstände, welche die Bildung dieser Ionen behindern, auch die Jodabscheidung zurückdrängen müssen. Diese Forderung der Theorie konnte nun an dem von Seubert gelieferten Material in weitestem Umfange nicht nur qualitativ, sondern vielfach auch quantitativ als erfüllt nachgewiesen werden. Zunächst erwies es sich im Allgemeinen als ganz gleichgültig, aus welchen Eisenverbindungen die $F^{\cdots}$-Ionen und aus welchen Jodverbindungen die J'-Ionen stammten, jedoch zeigte das Aluminiumjodid wegen der relativ weitgehenden Hydrolyse eine Abweichung nach der einen, das Cadmium und Zinkjodid wegen der bekannten Neigung zur Bildung complexer Ionen eine Abweichung nach der anderen Seite hin, ganz wie es die Theorie

---

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. **11**, 165—174. — [2]) Daselbst **5**, 334—353; **7**, 137—153, 393—405; **9**, 212—227.

vorhersehen liefs. Auch die Anwendung von Eisenjodür behinderte die Reaction wegen Vermehrung der als Reactionsproduct auftretenden Ferroionen. Von sehr grofsem Einflusse ist eine *Hydrolyse* der Ferrisalze, deren erste Stufe nach dem Schema



$$Fe^{\cdots} + OH' \rightleftarrows Fe(OH)^{\cdot\cdot}$$

verläuft, und durch welche Ferriionen der Reaction entzogen werden. Deshalb begünstigt alles, was die Hydrolyse zurückdrängt, wie Einführung von Wasserstoffionen (Zusatz von Säuren) die Jodabscheidung, während Umstände, welche die Hydrolyse begünstigen, wie starke Verdünnung, Gegenwart Wasserstoffionen verbrauchender Anionen schwacher Säuren etc., die Jodabscheidung erschweren, ja sogar praktisch gleich Null machen. — Aus den Ausführungen des Autors geht wieder so recht schlagend hervor, in welchem Grade die auf die Arrhenius'sche Theorie gestützte Lehre von der Constitution der Salzlösungen und der Natur der in ihnen verlaufenden Reactionen der alten Auffassung überlegen ist. Während die letztere der grofsen Mehrzahl der von Seubert gemachten Beobachtungen rathlos gegenübersteht und gerade an den interessantesten achtlos vorbeigeht, gewinnen diese Beobachtungen im Lichte der Ionentheorie sofort inneren Zusammenhang, werden verständlich und dadurch interessant.

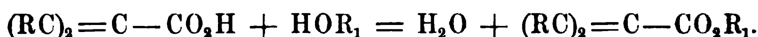
H. Schlundt. Ueber die Geschwindigkeit der Jodausscheidung in gemischten Lösungen von Kaliumchlorat, Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure [1]. — Die verschieden zusammengesetzten Lösungen waren auf 100° erhitzt, bei welcher Temperatur die Reaction $KClO_3 + 6\,HCl + 6\,KJ = 7\,KCl + 3\,H_2O + 3\,J_2$ mit gut mefsbarer Geschwindigkeit verläuft. Die Geschwindigkeit wird, wie zu erwarten, gröfser, wenn eine der Componenten im Ueberschusse vorhanden ist; ein Ueberschufs äquivalenter Mengen von Kaliumchlorat oder von Jodkalium wirkt gleich, Salzsäure aber beschleunigt relativ stärker. Unter sonst gleichen Bedingungen nimmt die Geschwindigkeit mit der Concentration zu. Werden als Beschleuniger Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff, Salpetersäure oder Schwefelsäure in äquivalenten Mengen zugesetzt, so wirken sie in der Reihenfolge, wie sie hier aufgeführt sind.

A. Angeli. Ueber Victor Meyer's Esterificationsgesetze [2]. — Victor Meyer hat bekanntlich die Unmöglichkeit, diorthosubstituirte Benzoësäuren direct zu esterificiren, durch sterische

---

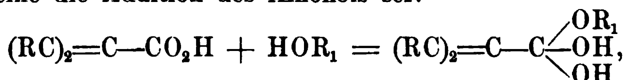
[1]) Americ. Chem. J. 17, 754—770. — [2]) Atti dei Lincei, Rend. [5] 5, 84—88.

Behinderung erklärt. Der Verfasser meint nun, wenn diese Auffassung richtig ist, dann müsse gerade so gut wie die Esterification auch die Salzbildung behindert sein, wenn die Esterification eine einfache Wasserentziehung sei:



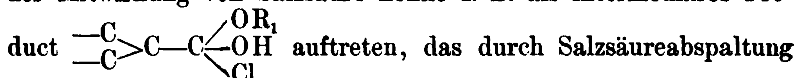
$$(RC)_2{=}C-CO_2H + HOR_1 = H_2O + (RC)_2{=}C-CO_2R_1.$$

Er meint deshalb, die Esterification verlaufe in zwei Phasen, deren eine die Addition des Alkohols sei:



$$(RC)_2{=}C-CO_2H + HOR_1 = (RC)_2{=}C-C\begin{matrix}OR_1\\OH\\OH\end{matrix},$$

welcher dann erst die Abspaltung von Wasser nachfolge. Bei der Mitwirkung von Salzsäure könne z. B. als intermediäres Product



$\begin{matrix}-C\\-C\end{matrix}{>}C-C\begin{matrix}OR_1\\OH\\Cl\end{matrix}$ auftreten, das durch Salzsäureabspaltung den Ester liefere. Auch bei der Verseifung sollen diese Zwischenproducte vorübergehend entstehen, weil dieselben Ester, welche schwierig entstünden, auch wieder schwierig verseift würden. Die Additionsfähigkeit von Estern für Natriumalkoholat müfste deshalb bei Diorthosubstitution gerade so gut nicht vorhanden sein, wie die Esterificirbarkeit von solchen Säuren es nicht ist.

E. Petersen. Ueber indirecte Esterbildung [1]). — Die Thatsache, dafs die Veresterung schwacher organischer Säuren (z. B. Essigsäure) durch Zusatz kleiner Mengen starker Mineralsäuren (z. B. Salzsäure) sehr beschleunigt wird, ist vielfach dahin „erklärt" worden, dafs sich als Zwischenproduct mit verhältnifsmäfsig grofser Geschwindigkeit der Ester der Mineralsäure (z. B. Chlormethyl) bilde, auf dessen Kosten dann der Ester der organischen Säure (hier Methylacetat) unter vorübergehender Rückbildung der Mineralsäure entstehe. Diese weit verbreitete Auffassung, der allerdings sehr gewichtige Bedenken entgegenstehen, glaubte noch im verflossenen Jahre E. Petersen [2]) durch eine eingehende Experimentaluntersuchung gestützt zu haben. Inzwischen hat nun aber J. Tafel [3]) schlagend nachgewiesen, dafs E. Petersen das Opfer einer groben Täuschung geworden ist, indem die von ihm benutzte Lösung von „Chlormethyl" wesentlich nur eine Lösung von Salzsäure in Methylalkohol war. In der eingangs citirten Arbeit giebt der letztgenannte Autor dies zu.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **20**, 331—333. — [2]) Daselbst **16**, 385—410. — [3]) Daselbst **19**, 592—598.

Chlormethyl wirkt denn auch nach den Versuchen Tafel's gar nicht beschleunigend, das, was Petersen beobachtete, war weiter nichts als die allbekannte beschleunigende Wirkung der Wasserstoffionen aus dem Chlorwasserstoff. Auch hier zeigt sich also, dafs die „Theorie der indirecten Esterbildung" unhaltbar ist, sie entbehrt jeder thatsächlichen Grundlage.

M. Meslans. Esterificationsgeschwindigkeit der Fluorwasserstoffsäure [1]). — Die Untersuchung war mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft, namentlich deshalb, weil eine ziemlich hohe Temperatur erforderlich war, und weil störende Nebenreactionen eintraten. Die zur Verwendung gelangenden Apparate bestanden inwendig ganz aus Platin. Bei 100° war nach sechs Stunden noch keine Esterbildung nachweisbar, nach je vier Stunden war der Esterificationscoëfficient bei 140° = 1,8; bei 170° = 18,0; bei 190° = 36,2. Wenn überschüssiger Alkohol zur Anwendung gelangt, solle merkwürdiger Weise die Esterbildung ganz aufhören, weil dann grofse Mengen Aether auftreten.

V. Debrochotow. Ueber die Bildungsgeschwindigkeit der Essigsäureester einiger cyklischen Alkohole [2]). — Die Geschwindigkeitsconstanten wurden bestimmt für Triphenylcarbinol, Borneol, Menthol, Terpinol, Thymol. Die erhaltenen „Constanten" sind zum Theil sehr inconstant.

Berthelot und G. André. Sur les réactions exercées à froid entre l'acide phosphorique et l'éther, en présence de l'eau [3]). — Der Theilungscoëfficient zwischen Aether und Wasser für Phosphorsäure ist bis zu einem Gehalt von 0,434 g Säure in 1 ccm sehr gering, = 1:2900; wenn man also eine 43,4proc. oder schwächere wässrige Phosphorsäure mit dem gleichen Volumen Aether ausschüttelt, geht nur $^1/_{2900}$ der Phosphorsäure in den Aether. Umgekehrt giebt eine ätherische Lösung der Phosphorsäure fast die ganze Säure an Wasser ab. Sucht man reine oder flüssige Phosphorsäure mit Aether auszuschütteln, so wird der ganze Aether unter Contraction absorbirt und es scheint sich eine Verbindung beider Bestandtheile zu bilden, jedoch nicht äthylirte Phosphorsäure, wie nachgewiesen werden konnte. Giebt man zu dieser homogenen Flüssigkeit eine kleine Menge Wasser zu, so trennt sich eine mehrfache Menge Aether ab, welche nun reich an Phosphorsäure ist und deren Theilungscoëfficient das Maximum von

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 7, 94—112. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 321. — [3]) Compt. rend. 123, 344—349.

54:1000 erreicht. Derselbe fällt bei weiterem Eintragen von Wasser langsam, bis die oben angeführte Concentrationsgrenze erreicht ist. Von da ab fällt er plötzlich auf den kleinen Werth 1:2000 und darunter.

H. Goldschmidt[1]). Untersuchungen über die Esterbildung. — Durch Zusatz stärkerer Säuren wird die Esterificirung schwacher Säuren beschleunigt, was nach Goldschmidt's Ansicht auf die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen zurückzuführen ist. Um diese Hypothese zu stützen, verminderte er die Dissociation der betreffenden katalysirenden Säure durch Zusatz gleichioniger Salze und constatirte in der That eine dem entsprechende Herabsetzung der katalytischen Wirkung. Die Versuche wurden angestellt mit der Esterificirung von Phenylessigsäure durch Aethylalkohol bei Gegenwart von Pikrinsäure und pikrinsaurem p-Toluidin. Die directe Esterbildung ohne Zusatz einer katalysirenden Säure wurde an einer alkoholischen Lösung der Trichloressigsäure studirt. Es ergab sich, dafs die nach der Formel für monomolekulare Reactionen berechnete Constante sich sowohl mit der Zeit wie auch mit der Concentration, und zwar dieser proportional, stark änderte. Dies letztere deutete darauf hin, dafs man es hier vielmehr mit einer bimolekularen Umsetzung zu thun hat, und daher wurde die bimolekulare Formel angewendet. Es ergaben sich dabei nur sehr wenig schwankende Werthe für die Geschwindigkeitsconstante, was also die Richtigkeit der Annahme a posteriori darthut. Auch die Berechnung der Anzahl der reagirenden Moleküle nach Formeln von van't Hoff und A. Noyes lieferten das gleiche Resultat. Die Reaction an und für sich kann nicht als bimolekular aufgefafst werden, führt man aber eine katalytische Wirkung der Wasserstoffionen der freien Säure in die Geschwindigkeitsgleichung ein, so nimmt diese dieselbe Form an, wie bei bimolekularen Reactionen. Man hat es demnach bei der Esterbildung mit einem Fall der sogenannten Autokatalyse zu thun. Dies Resultat ist von grofser Wichtigkeit, weil dadurch der bisher nicht zu erklärende Unterschied zwischen der directen und indirecten Esterificirung beseitigt wird.

H. Goldschmidt und R. U. Reinders[2]). Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Ueberganges von Diazoamidokörpern in Amidoazoverbindungen. — Die Diazoamidoverbindungen gehen unter dem katalytischen Einflufs von Salzen der Anilinbasen über in Amidoazoverbindungen. Goldschmidt und Reinders haben

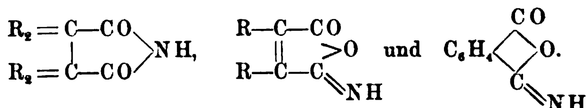
[1]) Ber. 29, 2208—2216. — [2]) Daselbst, S. 1369—1377; 1899—1907.

den Verlauf dieser Reaction verfolgt, indem sie den Gehalt des Reactionsgemisches an Diazoamidobenzol in gewissen Zeitintervallen aus der beim Kochen mit verdünnten Säuren entwickelten Menge Stickstoff bestimmten. Es giebt nämlich Diazoamidobenzol hierbei $^2/_3$ seines Stickstoffs ab, während Amidoazobenzol unverändert bleibt. Der Fortschritt der Umsetzung entsprach genau der für monomolekulare Reactionen gültigen Isotherme. Die Geschwindigkeitsconstante nahm zu mit der Menge des zugesetzten Anilinsalzes und mit der Temperatur. Aus zwei bei 25 und 45° ausgeführten Beobachtungsreihen konnten die beiden Constanten der van't Hoff'schen Reactionsisochore bestimmt und mit Hülfe dieser letzteren dann die Geschwindigkeitsconstanten für 35 und 55° berechnet werden. Die Uebereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werthen war sehr befriedigend. Zur Aufklärung der Wirkungsweise des bei den bisher besprochenen Versuchen stets verwendeten salzsauren Anilins wurde dasselbe durch das Dichloracetat resp. das Trichloracetat ersetzt. Die beiden Salze wirkten in analoger Weise, nur schwächer als das Chlorid. Es ergab sich, dafs zwischen den drei Wirkungscoëfficienten die gleiche Zahlenbeziehung besteht, wie zwischen den Inversionsgeschwindigkeiten der entsprechenden freien Säuren, was zu der Anschauung führt, dafs die Anilinsalze in den Lösungen hydrolytisch in Basis und Säure zerfallen sind und letztere, d. h. also die freien Wasserstoffionen, die Umsetzung der Diamidoazokörper katalytisch befördert. Zur Bestätigung der zunächst etwas befremdlichen Hypothese über den Zerfall des Anilinsalzes wurden einige weitere Versuche angestellt. Von Goldschmidt war früher darauf hingewiesen, dafs die Hydrate in wässriger Lösung zum Theil in Anhydrid und Wasser zerfallen und dafs folglich die Löslichkeit der Hydrate durch die gleichzeitige Auflösung anderer Substanzen steigt. Gleiche Verhältnisse müssen hier vorliegen. In der That ergab sich, dafs reines Anilin 2,07 Proc. Salzsäure (als Chloranilin eingetragen) löst, bei Gegenwart von $^1/_2$ g-Mol. Acetanilid dagegen 2,78 Proc., bei Gegenwart von $^1/_2$ g-Mol. Campher 2,28 Proc. und von $^1/_2$ g-Mol. Alkohol 2,34 Proc. Die hydrolytische Spaltung des Chloranilins wird hierdurch also bestätigt. Eine Versuchsreihe über die Umwandlung des Diazoamidobenzols in Anilinlösung durch Anilinsalze ergab, dafs dieser Körper erst in Diamidoazobenzol und dann in Amidoazobenzol verwandelt wird. Auch die Umwandlung von p-Diazoamidotoluol in p-Toluidinlösung durch salzsaures p-Toluidin wurde studirt. Dieselbe verlief nach den gleichen Gesetzen, jedoch erheblich langsamer.

A. Miolati. Sulla stabilità delle immidi di acidi bibasici [1]). — Nach einer früher [2]) beschriebenen Methode wurden die Zersetzungsgeschwindigkeiten von folgenden Säureimiden bestimmt und als Werthe für *Ac* die beigeschriebenen Werthe gefunden:

Citraconsäureimid	*Ac*	= 1,2139
Pyrocinchonimid	„	= 0,3184
Phtalimid	„	= 0,08705
Chinolinsäureimid	„	= 0,2561
Cinchomeronsäureimid	„	= 0,3977.

Da die Alkylderivate der Bernsteinsäure bei der gleichen Temperatur weit kleinere Werthe für *Ac* lieferten (für Trimethylsuccinimid fand sich *Ac* = ca. 0,0007), so neigt der Verfasser zu der Ansicht, dafs sich die beiden Reihen von Imiden in ihrer Constitution unterscheiden, wie es folgende Formeln veranschaulichen:



E. Hjelt. Ueber die Geschwindigkeit der Hydrolyse des Phtalids und Meconins [3]). — Phtalid und Meconin wurden mit Natronlauge zersetzt und nach einiger Zeit die unverbrauchte Natriumhydroxydmenge mit Salzsäure titrirt. Für Phtalid ergab sich *A.c* = 0,0674; für Meconin 0,0298. Aus diesen und anderen Beobachtungen schliefst der Verfasser, dafs der Lactonring um so schwieriger gesprengt wird, je leichter er sich bildet.

B. Raýman und O. Šulc [4]) berichteten über katalytische Hydratation durch Metalle. — Nach ihren Versuchen über Inversion von Saccharose, deren Fortschreiten mit der Versuchsdauer polarimetrisch verfolgt wurde, ergab sich, dafs die Inversion von der Temperatur, dem Gefäfsmaterial und von der Reinheit des angewandten Wassers beeinflufst wird. In Platingefäfsen findet bei steigender Temperatur anscheinend überhaupt keine Inversion statt; mit steigender Temperatur verläuft sie zunächst gleichmäfsig langsam, dann aber um so rascher, je höher die benutzte Temperatur liegt. In Glasgefäfsen erfolgt sie langsamer als in Platin-, überhaupt in Metallgefäfsen. Ihre Geschwindigkeit ist je nach der Natur des Metalles verschieden; besonders rasch in Gegenwart von Platin, rascher noch in der von Osmium, Rhodium

---

[1]) Accad. dei Lincei, Rend. **5**, 375. — [2]) Daselbst **3**, I, 515; **4**, I, 351; **5**, I, 88. — [3]) Ann. Phys. Beibl. **20**, 3. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **21**, 481—492.

und besonders von Palladium. Auffallender Weise übt dagegen Iridium einen sehr verzögernden Einfluſs aus. — Weiter wurde die Einwirkung von Wasser unter Druck auf die Einwirkungsproducte von Wasser auf Saccharose, nämlich auf Fructose und Glucose, untersucht. Fructose wird schon bei 105° beträchtlich zersetzt in Kohlendioxyd, Ameisensäure, Furfurol, eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_8O_5$ („Pyrolävulinsäure") und Huminsubstanzen; Glucose ist dagegen weit beständiger, bei 140° liefert sie nur Furfurol, bei 150° dagegen auch Ameisensäure und Huminsubstanzen.

Th. Salzer[1]). Eine Krystallwassertheorie. — Salzer hat früher[2]) darauf hingewiesen, daſs bei der Salzbildung zwischen einem zweiwerthigen Metall und einer zweibasischen Säure ein Ring entsteht, in welchem um so erheblichere Spannungen auftreten, je weiter die beiden Carboxyle von einander entfernt sind. Durch Einlagerung von Krystallwasser zwischen das Metall und die Carboxylgruppen wird nach Salzer die Spannung vermindert. An einer Anzahl von organischen Salzen der Baryum- und Calciumsalze konnte er in der That zeigen, daſs der Krystallwassergehalt um so gröſser ist, je gröſser bei zweibasischen Säuren der Abstand der Carboxyle ist, und je complexer bei einbasischen Säuren beide Säureradicale aufgebaut sind. Die Einführung complicirterer Gruppen an Stelle des Methyls in den Säuren erhöht in Folge dessen auch regelmäſsig den Krystallwassergehalt. Bei den neutralen Salzen zweibasischer Säuren ist derselbe immer gröſser, als bei den sauren oder basischen Salzen, weil hier das Calciumatom einer gröſseren Spannung unterworfen ist. Die Säuren fumaroïder Constitution ferner müssen wasserreichere Salze geben als die maleïnoïder, weil die Carboxyle in ihnen weiter entfernt sind. Das beigebrachte Zahlenmaterial bestätigt die Theorie in weitaus den meisten Fällen, einige Ausnahmen jedoch bedürfen noch der Erklärung.

W. Meyerhoffer. Ueber reciproke Salzpaare[3]). — I. Theorie der reciproken Salzpaare, mit besonderer Berücksichtigung von Salmiak und Natriumnitrat. II. Reciproke Salzpaare im festen Zustande. van't Hoff hat den Satz aufgestellt, daſs zwei reciproke Salze nur bei einer ganz bestimmten Temperatur, der sogenannten Umwandlungstemperatur, neben einander bestehen können. Unterhalb der Umwandlungstemperatur ist das eine,

[1]) Pharm. Zeitg. 41, 484, 694—695; Ref. Chem. Centr. 67, II, 569 u. 990. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 440—455. — [3]) Monatsh. Chem. 17, 13—28.

oberhalb das andere stabil. Das labile Paar mufs sich deshalb langsam in das stabile verwandeln. Der Autor erweitert nun den van't Hoff'schen Satz dahin, dafs aufser den stabilen Salzpaaren sowohl oberhalb wie unterhalb der Umwandlungstemperatur noch je zwei Gruppen von je drei Salzen stabil vorhanden sein müssen. So bilden z. B. die reciproken Paare KCl + NaBr und KBr + NaCl die „Triaden" KCl + NaBr + KBr und KCl + NaBr + NaCl. Da sich solche Salze in absolut trocknem Zustande nur äufserst langsam mit einander umsetzen, so wird sich der Vorgang experimentell nur sehr schwer verfolgen lassen, vielleicht jedoch liefert die Thermochemie ein Hülfsmittel. Die Bedeutung des neuen Satzes für die Geologie liegt auf der Hand; denn während z. B. in den Stafsfurter Salzlagern die Triade NaCl + $MgSO_4$ + $MgCl_2$ vorkommt, findet sich Na_2SO_4 nicht, das diese Gruppe zu reciproken Salzpaaren ergänzen würde. — III. Reciproke Salzpaare in Berührung mit Wasser. Die Phasenregel gestattet bezüglich der reciproken Salzpaare die folgenden Schlüsse zu ziehen: 1. Der Umwandlungspunkt der reciproken Salzpaare ist im Sinne der Phasenregel im Sextupelpunkt, weil daselbst sechs Phasen zusammen vorkommen, nämlich vier Salze, Lösung und Dampf; 2. wie in jedem Sextupelpunkte, treffen hier sechs vollständige Gleichgewichte ein, aus je fünf Phasen bestehend, da eine Triade drei Phasen vorstellt. Diese Gleichgewichte sind: a) bis d) entsprechend der 1., 2., 3. und 4. Salztriade mit Lösung und Dampf; e) vier Salze und Lösung; f) vier Salze und Dampf. Die vier ersten Gleichgewichte sind gesättigte Lösungen mit je drei Salzen als Bodenkörper. Demnach stofsen im Sextupelpunkte vier gesättigte Lösungen zusammen, von denen zwei nach der einen, zwei nach der anderen Temperaturrichtung sich erstrecken, während die Zusammensetzung der Triaden durch die Stabilität von nur einem der reciproken Salzpaare auf jeder Temperaturseite gegeben ist. Bei Versuchen mit Natriumnitrat und Salmiak konnte ein Sextupelpunkt übrigens *nicht* aufgefunden werden. — IV. Discussion der Löslichkeitsbestimmungen. V. Ueber die beiden Arten von gesättigten Lösungen und über Einengung bei constanter Temperatur. Die theoretischen Erörterungen dieser beiden Abschnitte lassen sich nicht wohl im kurzen Auszuge wiedergeben.

Geschichte der Chemie.

C. J. S. Thompson. Alchemy and Pharmacy. Their Mystery and Romance [1]). — C. J. S. Thompson giebt im Capitel V seines Aufsatzes über „Alchemie und Pharmacie“ unter der Ueberschrift „Der Stein der Weisen“ eine Charakterisirung der Alchemisten und ihrer Bestrebungen mit Citaten aus alchemistischen Schriften. Capitel VI enthält unter dem Titel „Die schwarze Kunst und die Geheimwissenschaften“ eine kurze Geschichte der Magie und ihrer verschiedenen Entwicklungsformen, wie Astrologie, Oneiromantie, Nekromantie, Theurgie, Chiromantie u. a. m.

C. J. S. Thompson. Alchemy and Pharmacy. Their Mystery and Romance [2]). — Im Schlufscapitel seines Aufsatzes über „Alchemie und Pharmacie“ bespricht Thompson unter der Ueberschrift „Die Pioniere der Pharmacie“ die Entwicklung dieser Wissenschaft und hebt dabei besonders die Verdienste des Paracelsus um Medicin und Pharmacie hervor. Die Kenntnifs heilsamer Kräuter und Wurzeln stammt fast ganz aus dem Orient, erst im späteren Mittelalter fand in Europa die Pharmacie, besonders durch Anlegung kleiner botanischer Gärten und allerlei Sammlungen, zunächst in den Klöstern gröfsere Pflege und Erweiterung. Einen wichtigen Markstein in der Geschichte der Pharmacie bildet das Erscheinen der ersten Pharmacopöe 1542, von Valerius Cordus in Nürnberg herausgegeben. (Das erste englische Arzneibuch erschien 1618 in London.)

Edmund O. von Lippmann. Ein „angewandter“ Chemiker des vorigen Jahrhunderts [3]). — Dem den meisten Chemikern nur als Entdecker des Zuckers in den Rüben bekannten Berliner Fachgenossen Andreas Siegismund Marggraf (1709 bis 1782) widmete in der Hauptversammlung der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie zu Halle Edmund O. v. Lippmann eine eingehende Studie. Marggraf, fern von dem Getriebe der äufseren Welt, selbstlos, nur der Wissenschaft dienend, hat in seinem arbeitsreichen Leben eine Fülle wichtiger Entdeckungen zu verzeichnen. 1. Ergiebige Darstellungsweise des Phosphors aus Harn und dessen wenig bekannten Verbindungen, z. B. Phosphorsäureanhydrid. 2. Schwefelsäureanhydrid und Untersalpetersäure. 3. Brachte er die Verschiedenheit von Kali und Natron zu end-

[1]) Pharm. Journ. 1896, 41. — [2]) Daselbst, S. 462. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 380 ff.

gültiger Lösung unter Anwendung der Flammenreactionen. 4. Entdeckte er die Magnesia und stellte die Natur der Thonerde fest. Von den Metallen beschäftigte sich Marggraf eingehender mit Platin, Gold, Silber, Quecksilber, Zink, Zinn und Eisen, für welches letztere er die Blutlaugenreaction zuerst angab. Von organischen Stoffen untersuchte er Cedernöl, Bernsteinöl, aus dem er einen künstlichen Moschus erhielt, den Campher, und entdeckte die Ameisensäure, dazu tritt seine anerkannteste Leistung auf diesem Gebiete, die Entdeckung des Zuckers in den Runkelrüben.

H. Carrington Bolton. Berthelot's Contributions to the History of Chemistry [1]), aus dem Journal of the American Chemical Society. — Unter der Ueberschrift „Berthelot's Beiträge zur Geschichte der Chemie" bespricht H. Carrington Bolton ziemlich ausführlich das von Berthelot in den Jahren 1887 bis 1893 herausgegebene sechsbändige Werk: „Collection des anciens Alchimistes Grecs" und „La Chimie au moyen âge". Bolton hebt hervor, welches Verdienst sich Berthelot durch dieses Werk um die Geschichte der Chemie erworben, da darin zum ersten Male alle in den Bibliotheken vorhandenen griechischen, arabischen, lateinischen und syrischen Abhandlungen über Alchemie und technische Chemie gesammelt, gesichtet, zum Theil übersetzt, vor allem aber kritisch auf ihre Quellen und Echtheit geprüft, wodurch z. B. erwiesen wurde, dafs die Geber zugeschriebenen lateinischen Schriften diesem arabischen Forscher, der im IX. Jahrhundert lebte, untergeschoben und sicher nicht vor dem XIV. Jahrhundert verfafst sind.

Biehringer [2]) bringt einen gut geschriebenen Nachruf auf Pasteur, dessen Leistungen auf dem Gebiete der Raumchemie, der Gährungschemie, wie der Bacteriologie mit kurzen Worten in klarer Weise erörtert werden.

Joseph Ince. The old firm of Godfrey [3]). — Ince erzählt, wie Boyle auf einer seiner Reisen den jungen Deutschen Ambrosius Gottfried Hanckwitz kennen lernte und ihn als seinen Assistenten mit nach London nahm. Als nun der Phosphor entdeckt und über das wunderbare Verhalten dieses Elementes die abenteuerlichsten Gerüchte und Erwartungen verbreitet waren, beschäftigte sich Godfrey — seinen Nachnamen Hanckwitz liefs er wegen der für Engländer schweren Aussprache fallen — eingehend mit diesem Elemente, stellte es im Grofsen dar und begann von

---

[1]) Ref. Pharm. Journ. 1896, 466. — [2]) Naturw. Rundschau, 1896, 25 und 28. — [3]) Pharm. Journ. 1896, 166.

1680 an, es geschäftlich zu verwerthen. Daher datirt die Gründung des Handelshauses Godfrey, der Boyle jedoch ganz fern steht.

H. Lunge. Zur Geschichte der Fabrikation von weiſser, kaustischer Soda in Deutschland [1]). — H. Lunge weist gegenüber den in der Stohmann-Kerl'schen Encyklopädie der Technischen Chemie („Muspratt") gegen ihn erhobenen Vorwürfen nach, daſs ja gerade er in seinem „Handbuche der Sodaindustrie" 1879 festgestellt hat, daſs der Erste, welcher kaustische Soda im festen Zustande zu fabriciren lehrte, ein Deutscher, Namens Weiſsenfeld, gewesen (1844). Andererseits aber seien alle zur Groſsfabrikation der Soda führenden Erfindungen den Engländern zu verdanken (Gossage, Gamble, Ralston u. A.). Als Belege dafür bringt er noch zwei Schreiben von den deutschen Directoren Pauli und Hasenclever, die auch ihrerseits bezeugen, daſs die eigentlichen Fabrikationsmethoden, in England entwickelt, von deutschen Chemikern von dort herübergebracht, daſs in Deutschland von einer Groſsindustrie von weiſser, kaustischer Soda erst mit Einführung des künstlichen Alizarins gegen Ende der 60er Jahre die Rede sein kann.

Charles E. Munroe. On the Development of Smokeless Powder [2]). — In einer Uebersicht über „die Entwicklung des rauchlosen Pulvers" bespricht Charles E. Munroe zunächst kurz die Geschichte des Schwarzpulvers, die vielen Versuche, es zu verbessern, resp. zu ersetzen, bedingt durch die groſsartigen Fortschritte in der Ballistik. Er beschreibt dann die verschiedenen Sorten von rauchlosen Pulvern, erwähnt seine eigenen Experimente mit selbsterfundenem rauchlosem Pulver (Indurite), stellt die Bedingungen (10) zusammen, die man an ein gutes, rauchloses Pulver zu stellen hat, und bemerkt zum Schluſs, daſs man jetzt nach Vervollkommnung des Pulvers an eine weitere Verbesserung der Schieſswaffen geht. Dem Aufsatze, der besonders amerikanische Verhältnisse sehr ausführlich behandelt, sind Tabellen beigefügt, welche die Zusammensetzung verschiedener rauchloser Pulver und Angaben über Versuche mit Indurite enthalten.

Harold Brown. Recent Work in Organic Chemistry [3]). — H. Brown bespricht unter der Ueberschrift „Neue Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie" 1. die Entdeckung der Dioxymaleïnsäure, welche H. J. H. Fenton (Chem. Soc. Trans. 1894, 899) durch Oxydation der Weinsäure mit Wasserstoffsuper-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 709. — [2]) Americ. chem. Soc. J. 18, 9. — [3]) Pharm. Journ. 1896, 507.

oxyd gewonnen hat. Fenton hat die neue Säure und ihre Derivate genau untersucht, ihre Constitution bewiesen und später auch die ihr isomere Dioxyfumarsäure (Chem. Soc. Trans. 1896, 560) dargestellt; 2. neuere Arbeiten von Crofs, Bevan und Bearle (Chem. Soc. Trans. 1895, 439) über Cellulosen und das verschiedene Verhalten ihrer einzelnen Arten gegen Hydrolyse und die sogenannte Thiocarbonatreaction. Durch Darstellung eines Tetracets wurde das Vorhandensein von vier Hydroxylgruppen in den Cellulosen nachgewiesen.

Stereochemie.

I. Allgemeine Stereochemie

von **C. A. Bischoff.**

Für den Bericht über die Fortschritte der Stereochemie kommen aufser den in den Zeitschriften enthaltenen Abhandlungen experimentellen und speculativen Inhalts auch *Monographien* in Betracht, von denen hier folgende anzuführen sind:

A. Eiloart: „The space relations of atoms“[1]). Die historische Einleitung geht auf Newton, Swedenborg, Wenzel, Gay-Lussac und Dumas zurück, und giebt dann die bekannten Grundlagen von Biot, Pasteur, Le Bel, van't Hoff. Die Betrachtungen Baeyer's und Buchner's über die Ringsysteme und die neueren Errungenschaften über Isomerie sind klar wiedergegeben, ebenso die Ausdehnung der stereochemischen Principien auf den Verlauf chemischer Reactionen (Bischoff's dynamische Hypothese). Eine kurze Darlegung der wichtigsten Stereotypen der Stickstoffverbindungen schliefst die Schrift.

C. Fourlinnie: „De la forme des atomes“[2]).

1. Die Atome desselben einfachen chemischen Körpers (Elements) sind unter einander geometrisch gleich.
2. Die einer Familie nach Dumas angehörenden Metalloïde haben Atome gleicher Form, aber verschiedene Dimensionen.

---

[1]) Reprinted from „Science Progress“, August and October 1895; Februar 1896, 48 S. — [2]) Imprimerie coopérative, Reims 1896.

3. Die verschiedenen Familien angehörigen Metalloïde haben ungleiche Atome.
4. Die Atome der Metalloïde sind reguläre Polyëder.
5. Die relativen Atomgewichte geben zugleich die relativen Atomvolumina. Es werden dann speciell folgende Formen begründet: Wasserstoffatome: Tetraëder; Halogene: Hexaëder; Sauerstoff-Tellur: Octaëder; Stickstoff-Arsen: Dodekaëder; Kohlenstoff-(Bor!)-Silicium: Ikosaëder.

An den Darlegungen des Verfassers, die die modernen Errungenschaften der Stereochemie ganz unberührt lassen, fällt in erster Linie die in der That merkwürdige Uebereinstimmung folgender Zahlenverhältnisse auf, die zur Begründung der angeführten „Formen" dienen. Bedeutet A das Apothema (Flächennormale) des Polyëders und nimmt man dieses A in den vier Fällen gleich groſs an, so stehen die Factoren (f), mit denen A^3 multiplicirt werden muſs, um das Polyëdervolumen zu erhalten, unter einander sehr nahe in demselben Verhältnisse (c), wie die Atomgewichte (a) von Fluor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff:

	f	a	$c = \frac{a}{f}$
Hexaëder . . .	$A^3 \times 8$;	19,1 : Fluor;	$c = 2,4$
Octaëder	$A^3 \times 6,93$;	16 : Sauerstoff;	$c = 2,3$
Dodekaëder . .	$A^3 \times 5,5$;	14 : Stickstoff;	$c = 2,4$
Ikosaëder . . .	$A^3 \times 5$;	12 : Kohlenstoff;	$c = 2,4$

Wie sich daraufhin die Entwicklung des „Valenzbegriffes" aufbauen läſst unter Zuhülfenahme von Apothema- und Eckencombinationen, kann im Auszug nicht wiedergegeben werden. Jedenfalls liegt hier eine neue Art der Behandlung stereometrischer Beziehungen zu den chemischen Zahlen vor, deren weitere Ausbildung der Speculation ein neues Feld eröffnet.

P. Freundler: „La stéréochimie du carbone et ses applications" [1]). In dem klar geschriebenen Referat ist insbesondere die Frage nach der freien und beschränkten Rotation einfach verbundener Kohlenstoffatome (Wislicenus, V. Meyer, Bischoff) erörtert, ferner sind bei den *Umlagerungen* die Werner'schen Darlegungen berücksichtigt. Die Anwendung der stereochemischen Principien ist an den Fällen der Fittig'schen und Perkin'schen Reaction discutirt. Bei den Beispielen der Ringisomerie (Benzolhexachlorüre) ist Bezug genommen auf die Verallgemeinerung des Pasteur'schen Principes, welches die Symmetrie des Krystalles

---

[1]) Conférences de chimie, Paris, Gges. Carré, 1896, 212—252.

mit derjenigen der Molekel vereinigen will. Eine ausführliche Besprechung der Polyoxykörper mit Zugrundelegung der Arbeiten von E. Fischer bildet den Schlufs der Publication.

„Précis de stéréochimie par A. Hantzsch. Traduction française par Th. A. Guye et M. Gautier avec une note additionelle de A. Werner“ [1]). Aus dieser *erweiterten* „Uebersetzung des Grundrisses der Stereochemie“ [2]) seien folgende Punkte namhaft gemacht:

S. 19. Asymmetrisch ist ein Kohlenstoffatom, wenn es so gebunden ist, dafs es keine Symmetrieelemente mehr enthält (vergl. Inositformel).

S. 21 bis 26. Le Bel's Betrachtungen über molekulare Dissymmetrie.

S. 192. Diazoverbindungen.

a) Historisches. — Identität der Structurformeln.
b) Eigenschaften und Bildungsweisen der stereoisomeren Diazokörper.
c) Configurationsbestimmung.
d) Gegenseitige Umlagerung der stereoisomeren Diazoverbindungen.
e) Configuration der Diazokörper ohne Stereoisomerie.
f) Einflufs der Constitution auf die Configuration.

S. 204. Azoverbindungen:

„Man kennt bisher keine Stereoisomeren vom Typus des Azobenzols oder der Azofarbstoffe. Die Diazocyanüre repräsentiren eine Art Azoverbindung: C–N=N–C. Alle ihre Derivate gehören der *Anti*reihe, z. B. $\begin{matrix} C_6H_5N \\ \| \\ NCO.NH_2 \end{matrix}$, an. Man könnte daraus schliefsen, dafs die Azokörper, die man zur Zeit kennt, derselben Reihe angehörten.“

S. 205. Stereoisomerie bei *anorganischen* Verbindungen (von A. Werner).

Kobaltiake, Platinammon-, Platinpyridinverbindungen.

Auf die durchweg zu verändernde Deutung der „Rechts- und Linksformeln“ wird unten im Abschnitt über „optische Isomerie“ noch einzugehen sein.

E. Mach. Die Principien der Wärmelehre [3]). „An dem nahen unmittelbaren Zusammenhange der *Empfindungen* mit chemischen

---

[1]) Paris, Gges. Carré, 1896. — [2]) Breslau, E. Trewendt, 1893. — [3]) Leipzig, J. A. Barth, 1896.

Vorgängen kann man nicht zweifeln. Wenn wir *sechs* Grundfarbenempfindungen haben, so werden wir annehmen, dafs die Eiweifskörper unseres Leibes durch optische Reize in sechsfacher Weise umgesetzt werden können. Eine analoge Auffassung würden alle Sinnesempfindungen, so auch die *Raum*empfindungen zulassen.

Und so wie wir jetzt in der Stereochemie chemische Verhältnisse durch Raumverhältnisse aufzuklären suchen, ist es ganz wohl möglich, dafs wir einmal zum Verständnifs des *Raumes*, seiner Dimensionszahl u. s. w. auf chemischem Wege gelangen" (S. 360).

J. Sperber. Das Parallelogramm der Kräfte als Grundlage des periodischen Systems in der Chemie [1]). „Die Atome treten in Verbindung unter bestimmten Winkeln zu den allen Molekülen eigenen longitudinalen Schwingungen."

Die Valenz eines Atomes ist aufser vom Atomgewichte noch vom Winkel abhängig, unter welchem es in Verbindung tritt. Dieser Winkel heifst: Aequivalentwinkel (S. 8). — Mit ihm ändert sich auch die Valenz (S. 14). Wenn der Aequivalentwinkel mechanisch so abgeändert wird, dafs die Valenz sich dadurch um Eins oder ganze Vielfache von Eins ändert, so erscheint das betreffende Element verschiedenwerthig; ändert sich aber der Aequivalentwinkel unter Umständen so, dafs es keine Aenderung der Valenz um eine ganze Einheit zur Folge hat, so treten *isomere* Verbindungen auf, wie gelbes HgO und rothes HgO, schwarzes HgS und rothes HgS, Fumar- und Maleïnsäure, von gleicher Atomanzahl, derselben Atomgruppirung, aber mit verschiedenen Aequivalentwinkeln. Fumar- und Maleïnsäure können demnach wohl die gleiche Structurformel haben, aber das eine oder andere Kohlenstoffatom ist in beiden Substanzen unter verschiedenen Winkeln in Verbindung getreten, so dafs die Verschiedenheit der Winkel nicht ausreicht, auf dafs die Valenz des Kohlenstoffatoms um Eins vermehrt und in einem Falle ein Atom Wasserstoff mehr als im anderen gebunden werde (S. 14).

Dissociation tritt ein, wenn der Aequivalentwinkel 90^0 geworden ist, denn dann und nur dann ist die Verbindungscomponente, die Valenz eines Atoms Null (S. 15). Die Affinität zweier Atome ist um so gröfser, je kleiner der Winkel ist, den sie unter einander einschliefsen (S. 34).

Mittelst der Valenzgleichung $v = a \cos \varphi$ [v = Valenz; φ = Aequivalentwinkel] werden die Aequivalentwinkel berechnet,

---

[1]) Zürich, E. Speidel, 1896.

ein *„periodisches Winkelsystem“* wird so aufgestellt, in welchem das Minimum mit 70,47° bei Kohlenstoff (IV), das Maximum mit rund 89,70° bei Au, Hg, Tl (I) liegt.

„Die Stereochemie des Kohlenstoffs und Stickstoffs (S. 37) ist nichts anderes als eine räumliche Zerlegung in Componenten nach verschiedenen Richtungen.“

Auf die Frage der **Atombewegungen** können folgende Abhandlungen bezogen werden:

F. Flawitzky[1]). „Eine Hypothese über die Atombewegung der Elemente und die Entstehung der letzteren.“ Als Grundlage dient die Vorstellung von N. Beketoff, welche als Ursache der chemischen Wechselwirkung der Elemente die Interferenz oder gegenseitige Aufhebung der Atombewegung der Elemente betrachtet. Der Hauptsatz der neuen Hypothese lautet: Die Atome eines jeden Elementes beschreiben geschlossene Curven, die in Ebenen liegen, welche unter einander parallel sind und eine constante absolute Lage im Raume besitzen. Die Atome verschiedener Elemente bewegen sich in Ebenen, welche unter einander bestimmte constante Winkel bilden.

Die aus dieser Vorstellung sich ergebenden äufserst mannigfaltigen Beziehungen müssen im Original nachgelesen werden.

L. Hartmann[2]) erörtert in einem Artikel: „Sur la distribution des déformations dans les métaux soumis à des efforts“ die Bedeutung einer *Molekulartheorie* für diese Erscheinungen: „An der Elasticitätsgrenze sind die *Oberflächen* der Sitz bleibender Deformationen, und man erhält so Flächen der molekularen Bewegungen, welche geometrisch und in regelmäfsigen Zwischenräumen vertheilt sind.“

W. Longshaw[3]) äufsert sich in einer der „Constitution der Molekel“ gewidmeten Betrachtung über die Unzulässigkeit der ebenen Formeln. Der van't Hoff'schen Theorie wirft er vor, dafs sie keinen Versuch macht, die *Bewegungen* der Atome in Betracht zu ziehen und dafs die Consequenzen ihrer Entwicklungen unzweifelhaft nicht in voller Uebereinstimmung mit den Thatsachen sind.

Für die weitere Entwicklung der Beziehungen zwischen *Krystallisations-* und *räumlichen* Verhältnissen liefern folgende Abhandlungen mehrfach Stoff. Mit Berücksichtigung des Umfanges derselben müssen wir uns hier auf blofse Hinweise beschränken.

---

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 13, 182—187. — [2]) Compt. rend. 123, 639—642. — [3]) Chem. News 74, 199—200.

W. Barlow[1]). Nachtrag zu den Tabellen homogener Structur und Bemerkungen zu E. v. Feodorow's Abhandlung über regelmäfsige Punktsysteme.

F. Becke[2]). Ein Wort über das Symmetriecentrum.

R. Braun. Chemische Mineralogie[3]). Aus diesem höchst verständlich geschriebenen Werke kann man sich über verschiedene Fragen orientiren, welche über kurz oder lang den Stereochemiker beschäftigen werden. Im II. Theil wird der Aggregatzustand der Mineralien und seine Aenderung besprochen und dabei auch die Theorie der wässrigen Lösungen wiedergegeben: „Das elementare Ion könnte als eine besondere Art von *physikalisch isomerer* Modification des Elementes bezeichnet werden" (S. 77). Ferner seien namhaft gemacht: Lösungen dimorpher Stoffe (S. 80, 85, 87); Beziehungen zwischen der Form und der chemischen Zusammensetzung der Krystalle (S. 148): Polymorphie. Bei deren Theorie werden die Begriffe chemische und physikalische Metamerie und chemische und physikalische Polymerie schärfer unterschieden (S. 176).

W. C. Brögger[4]). Ueber die verschiedenen Gruppen der amorphen Körper. Referat über einen in dänischer Sprache erschienenen Artikel.

F. Herrmann[5]). Ueber die Beziehungen der regulären und halbregulären Polyëder der Geometrie zu krystallonomisch möglichen Gestalten.

E. von Fedorow[6]). Theorie der Krystallstructur. I. Theil. Mögliche Structurarten.

V. v. Lang[7]). Ueber die Symmetrieverhältnisse der Krystalle.

Th. Liebisch[8]). Grundrifs der physikalischen Krystallographie. Symmetrieeigenschaften (S. 34 bis 76). — Hemiëdrie und Hemimorphie (S. 86 bis 176) der verschiedenen Systeme mit zahlreichen Beispielen stereoisomerer Verbindungen. — Optische Eigenschaften (S. 233 bis 430).

G. Linck[9]). Beitrag zu den Beziehungen zwischen dem Krystall und seinem chemischen Bestand.

G. Linck[10]). Die Beziehungen zwischen den geometrischen

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 25, 88—91. — [2]) Daselbst, S. 73—78. — [3]) Leipzig, C. H. Tauchnitz, 1896. — [4]) Zeitschr. Kryst. 25, 427. — [5]) Daselbst 27, 285. — [6]) Daselbst 25, 113—224. — [7]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 218—224. — [8]) Leipzig, Veit u. Co. 1896. — [9]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 193—200. — [10]) Zeitschr. Kryst. 26, 280—296.

Constanten eines Krystalls und dem Molekulargewicht seiner Substanz.

W. Ortloff [1]). Beitrag zur Kenntnifs eutropischer Reihen.

A. Rauber [2]). Die Regeneration der Krystalle. Einflufs der *Bewegung* des Krystalles oder der Mutterlauge auf das Wachsthum der Krystalle. — Schüttelversuche. — Messende Versuche. — Einflufs des Luftdruckes. — Einflufs der Schwerkraft. — Einflufs der Temperatur. — Umbildung künstlicher Formen mit neuen Orientirungen der Axen.

Am Schlufs seiner Darlegungen spricht Rauber den Wunsch aus, es möchten an der weiteren Erforschung des Gebietes der Regeneration der Krystalle nicht allein Mineralogen und *Chemiker*, sondern auch *Biologen* sich betheiligen: „Man darf die Kluft zwischen dem Reiche der Anorganismen und dem der Organismen sich nicht so grofs vorstellen, wie zwischen Himmel und Hölle, wo ein Uebertreten von dem einen Reich in das andere unter allen Umständen untersagt ist."

Diese Studien können einmal für die stereochemische Auffassung der „physikalischen" Isomerie und gewisser Umlagerungserscheinungen von Bedeutung werden.

J. W. Retgers' [3]) Beiträge zur Kenntnifs der Isomorphismen.

L. Sohncke [4]). Die Structur der hemimorph-hemiëdrischen bezw. tetartoëdrischen drehenden Krystalle.

A. E. Tutton [5]). Ueber das Wesen der Einheit der Krystallstructur. Behandelt u. a. das Ammoniumnitrit, sowie die Frage des Polymorphismus oder des „physikalischen Isomorphismus", ferner die räumlichen Stellungen der Bestandtheile der Alkalisulfate und Doppelsulfate.

Derselbe Autor [6]) hat die Frage nach dem Zusammenhang zwischen „Chemischer Molekel" und „Krystallmolekel", den Einflufs der Constitution auf „Polymorphie und Isomorphie" in experimentellen und theoretischen Abhandlungen ausführlich discutirt. Die Darlegungen können im Auszug nicht wiedergegeben werden. Nur eine Ausführung sei hier citirt [7]):

„Es wird einleuchten, dafs, wenn die chemische Molekel das Krystall*element* ist, die Symmetrie der Krystallelemente nicht *noth-*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 200—227. — [2]) Leipzig, E. Besold (A. Georgi), erste Untersuchungsreihe 1895, zweite 1896. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 481—546. — [4]) Zeitschr. Kryst. 25, 529—530. — [5]) Daselbst 27, 266. — [6]) Chem. Soc. J. 69, 344—525. — [7]) Daselbst, S. 520.

wendiger Weise den gleichen Grad von Symmetrie besitzt, wie der Krystall ihn sogar im Allgemeinen eben nicht besitzt. Ihre Symmetrie mag gröſser, gleich oder kleiner sein, als die des Krystalles und wird ohne Zweifel abhängen von der specifischen Natur und der *Constitution* der besonderen in Betracht kommenden chemischen Verbindung. Dieser Schluſs ist in voller Uebereinstimmung mit dem, was Barlow von der *geometrischen* Conception der homogenen Raumvertheilung und was Fock aus der Anwendung von van't Hoff's Theorie der „festen Lösungen" abgeleitet hat."

C. Viola[1]). Ueber geometrische Ableitung in der Krystallographie.

C. Viola[2]). Elementare Darstellung der 32 Krystallclassen.

C. Viola[3]). Beweis der Rationalität einer dreizähligen Symmetrieaxe.

G. Wyrouboff. Sur la nature des phénomènes de polymorphisme et d'isomorphisme[4]). S. 3. Dank den ohne Anhalt fortschreitenden Erfolgen der Stereochemie scheint zur Zeit die Ansicht am meisten in Gunst zu stehen, nach welcher die krystallinische Form aus der chemischen Molekel abgeleitet werden soll. Der Autor schlieſst sich dieser Ansicht nicht an, sondern will Polymorphie und Isomorphie auf die „krystallinischen Partikel" zurückführen, welche den Grundbestandtheil der Krystallnetze darstellen. Er trennt in Folge dessen auch die Begriffe Polymorphie und Isomerie. Die Polymorphie trennt er wieder in zwei Classen, je nach der Art der Umwandlungen und hält letztere für eine Frage der *reticularen* Dynamik. Er fordert zum Schluſs (S. 15) auf, die Frage der reticularen Gleichgewichtszustände zu studiren. Dabei giebt er zu, daſs in letzter Linie die chemische Constitution der Molekel doch bei diesen Erscheinungen eine Rolle spielt, die jedoch nur eine indirecte sein soll.

Schlieſslich seien einige Abhandlungen namhaft gemacht, welche die räumlichen Verhältnisse in Beziehung zu Erscheinungen der Lehre von der *Wärme*, dem *Licht* und der *Elektricität* treten lassen.

G. Bredig[5]) bespricht in einer Abhandlung „über *Wärmeleitung* und Ionenbewegung" eine Dissertation von H. Höfker[6]):

---

[1]) Zeitschr. Kryst. **26**, 113—129. — [2]) Daselbst **27**, 1. — [3]) Daselbst, S. 397. — [4]) Conférences de Chimie, 4ème fasc. 1893—1894, Paris, Gges. Carré, 1896, 1—16. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. **19**, 228—232. — [6]) Jena 1892.

„Ueber die Wärmeleitung der Dämpfe von Aminbasen" und findet ganz analoge Regelmäſsigkeiten, wie sie Höfker constatirt hatte, auch für den Transport der Elektricität in wässriger Lösung.

Höfker. „Die mittlere Weglänge in Dämpfen metamerer Aminbasen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ist von der *Lagerung der Atome* abhängig."

Bredig. „Die Kationenbeweglichkeit metamerer Aminbasen bei gleicher Temperatur ist von der *Lagerung der Atome* abhängig."

K. Auwers[1]) und F. Schlosser bestimmten die Flüchtigkeit verschiedener Bernstein- und Glutarsäuren mit Wasserdampf in schwefelsaurer Lösung und ergänzten damit das im *Vorjahr* (1895) Mitgetheilte. In wie weit die Anordnung der Alkylgruppen bestimmend wirkt, ist nicht weiter aufgeklärt.

J. W. Brühl[2]). Stereochemisch-spectrische Versuche I. Durch die Bestimmung des Refractionsäquivalents von zehn Verbindungspaaren, welche als raumisomer gelten, gelangt der Autor zu dem Ergebniſs, daſs sich zwei grundsätzlich verschiedene Kategorien unterscheiden lassen. Die Repräsentanten der einen erweisen sich, wie dies von vornherein für raumisomere Gebilde wahrscheinlich und nach den Beobachtungen von J. H. Gladstone, C. Knops und F. Eykmann zu erwarten war, als von nahezu gleichem Refractions- und Dispersionsvermögen, die anderen aber besitzen abweichendes Brechungs- und noch mehr differirendes Zerstreuungsvermögen (Zimmtgruppe, Diazocyanide). Ob diese als Structurisomere anzusehen sind, wird discutirt.

J. Traube (Lichtbrechung und Dichte)[3]) weist nach, daſs das Capitel von Lichtbrechung und Molekularvolumen zu denselben Gesetzmäſsigkeiten führt. Die aus Molekulargewicht und Dichte berechneten Schwingungsvolumina der Atome sind gleich den Kernräumen der Atome bezw. den Atomrefractionen, multiplicirt mit einer Constante, welche nur mit der Wellenlänge des Lichts innerhalb enger Grenzen variirt. Er stellt ferner die Hypothese auf: Tritt ein Atom mit anderen Atomen in Verbindung, so werden die Schwingungsvolumina im Allgemeinen immer mehr verkleinert, je gröſser die gegenseitige Anziehung ist. Der Schwingungsraum eines Sauerstoffatoms wird daher durch ein Wasserstoffatom mehr verkleinert als etwa durch ein Alkyl, und am meisten, mit je mehr Wasserstoffatomen dasselbe in naher Berührung ist. Im Allgemeinen

---

[1]) Ann. Chem. **292**, 159. — [2]) Ber. **29**, 2902—2913; Zeitschr. physik. Chem. **21**, 385—413. — [3]) Ber. **29**, 2732—2747.

ergiebt es sich, dafs die Atomschwingungsvolumina weit weniger constant sind, als dies bisher angenommen wurde.

J. Traube[1]) spricht am Schlusse seiner VIII. Abhandlung „Ueber das molekulare Lösungsvolumen und Molekularvolumen organischer Verbindungen“ die Ueberzeugung aus, dafs das Molekularvolumen Schlüsse über Constitution und *Configuration* (Cis- und Transisomerie) gestatte. In den Natriumsalzen der folgenden sechs Paare ist die mittlere Differenz der Werthe v_m zwischen trans und cis die folgende:

Isocroton-, Crotonsäure	+ 1,1
Dibromisocroton-, Dibromcrotonsäure	+ 0,3
Zimmt-, Allozimmtsäure	+ 1,3
Furfuracryl-, Allofurfuracrylsäure . .	+ 2,1
Fumar-, Maleïnsäure	+ 4,5
Mesacon-, Citraconsäure	+ 4,7.

Die cis-Verbindung hat daher ein kleineres Volumen als die trans-Verbindung.

Auf Einzelbeobachtungen wird noch im III. Theil bei Besprechung der geometrisch-isomeren Verbindungen hingewiesen werden.

II. Optische Isomerie

von **Paul Walden.**

Bibliographie.

Auch hier sei auf die französische Ausgabe von Hantzsch's Grundrifs der Stereochemie, besorgt von Ph. A. Guye und M. Gautier, hingewiesen; der die optische Isomerie behandelnde Theil ist stark erweitert und enthält ausführliche Mittheilungen über die Guye'sche Hypothese vom „Asymmetrieproduct“; da bei der Abfassung des Werkes die Fischer'sche Constitutionsbestimmung der Rechtsweinsäure noch nicht berücksichtigt werden konnte, in dem Hantzsch'schen Werke aber gerade die falsche Configuration zu Grunde gelegt worden ist, so sind die Raumformeln der Weinsäuren, Zuckersäuren und der damit zusammenhängenden Körper durchgängig zu vertauschen.

---

[1]) Ann. Chem. **290**, 43—122.

van't Hoff. Studien zur chemischen Dynamik. Bearbeitet von Dr. E. Cohen. Leipzig, Wilh. Engelmann, 1896. Dieses Werk des berühmten Verfassers enthält ebenfalls ein reichliches Material in Bezug auf optisch active Körper; es sei nur verwiesen: auf den Einfluſs des Mediums bei der Aenderung des optischen Drehungsvermögens (S. 30), den Einfluſs des Druckes auf die Inversionsgeschwindigkeit (S. 32), den Einfluſs der Temperatur auf die Inversion des Rohrzuckers (S. 129, 137); auf die Umwandlung des Natriumammonium- und Kaliumnatriumracemats (S. 174 f., 258 f.); auf das Studium des Gleichgewichtes bei Alkaloïden und deren salzsauren Salzen (S. 277 f.).

van't Hoff. Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Bearbeitet von Dr. Theodor Paul. Leipzig, Wilh. Engelmann, 1897. Von besonderer Bedeutung ist das Capitel über Umwandlungserscheinungen auf organischem Gebiete, in welchem ausführlich das Natriumammoniumracemat von Scacchi, das Kaliumnatriumracemat von Wyrouboff und die Seignettesalze abgehandelt werden (S. 80 bis 93).

Allgemeines.

P. Walden. Zur Charakteristik optisch isomerer Verbindungen[1]). Das gesammte optische Material wird auf sein Verhalten zu dem Pasteur'schen Satze: „alle circularpolarisirenden Substanzen krystallisiren hemiëdrisch“, geprüft; die optisch activen und racemischen Isomeren werden in Bezug auf die Löslichkeit und die Schmelzpunkte discutirt und schlieſslich an den activen und racemischen Formen der Aepfelsäure, Chlor- und Brombernsteinsäure, Mandelsäure, Glutaminsäure, Camphersäure, Isocamphersäure und Dioxybernsteinsäure Bestimmungen von Schmelzpunkten, specifischen Gewichten (Molekularvolumen), Affinitätsconstanten, Löslichkeitscoëfficienten und krystallographischem Verhalten durchgeführt. Als Ergebniſs werden folgende Sätze abgeleitet: 1. die Hemiëdrie ist nur eine häufige Begleiterscheinung, aber keine nothwendige und ständige Aeuſserung der optischen Activität gelöster Substanzen, 2. die Affinitätsconstanten K sowohl der activen, als auch der entsprechenden racemischen Form sind gleich groſs, 3. die Rechts- und Linksform haben die gleiche Dichte und Löslichkeit, sowie den gleichen Schmelzpunkt, 4. dagegen hat die racemische Form bald einen höheren oder den gleichen oder einen niedrigeren

---

[1]) Ber. 29, 1692—1707.

Schmelzpunkt als die activen Componenten, wobei 5. der höher schmelzenden (activen oder inactiven) Form die geringere Löslichkeit und das geringere Molekularvolumen entspricht; 6. als wahre racemische Verbindung kann jede betrachtet werden, sobald sie eine von den activen Componenten verschiedene Krystallform aufweist und eine verschiedene Dichte besitzt; parallel kommt ihr gewöhnlich auch ein verschiedener Schmelzpunkt und eine andere Löslichkeit zu. — Zu dem ersten Satze dieser Arbeit hat Herm. Traube[1]) Bemerkungen gemacht und die Gegenbehauptung aufgestellt, dafs in allen vollständig bestimmten Fällen der Pasteur'sche Satz durchaus bestätigt würde, indem bisher niemals ein Krystall einer in Lösung activen Substanz gefunden worden sei, dessen Aetzfiguren oder pyroëlektrische Eigenschaften nicht mit gewendeten Formen in Einklang ständen.

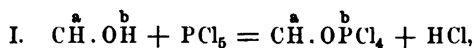
J. Traube. Ueber Racemie[2]). Verfasser fafst seine Anschauungen in folgende Sätze zusammen: 1. Die active und die entsprechende inactive Form haben gleiches oder annähernd gleiches Molekularvolumen (Molekulargewicht), 2. demnach können nicht associirende Flüssigkeiten, wie Kohlenwasserstoffe, Ester, Aether u. s. w., auch keine racemischen Verbindungen im flüssigen Zustande bilden, 3. nur associirende Flüssigkeiten, wie Hydroxylverbindungen u. s. w., sowie feste Stoffe bilden racemische Verbindungen, und zwar nach der Gleichung $dd + ll = 2dl$; 4. ob in letzterem Falle eine Verbindung oder ein Gemenge vorliegt, entscheidet die Gesammtheit der physikalischen Eigenschaften.

P. Walden. Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden[3]). Aufser den drei classischen von Pasteur entdeckten Methoden für die Gewinnung der optischen Isomeren aus den zugehörigen racemischen Formen gab es bisher keine, welche den directen Uebergang von der einen activen zur entsprechenden anderen activen Form ermöglichte. Es wird eine Methode beschrieben, welche diese Lücke ausfüllt. Um alle gewaltsamen Eingriffe in die Lagenverhältnisse der Atome und alle Aenderungen ihrer gegenseitigen Stellung von vornherein möglichst zu eliminiren, wird bei niederen Temperaturen gearbeitet; mit Hülfe einer einfachen Reaction wird aus Asparaginsäure eine *l-Brombernsteinsäure* (bezw. *l-Chlorbernsteinsäure*) in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen, diese wird durch Silberoxyd in die gewöhnliche *l-Aepfelsäure* umgewandelt; behandelt man nun die letztere

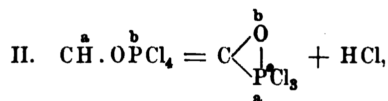
[1]) Ber. 29, 2446—2447. — [2]) Daselbst, S. 1394—1397. — [3]) Daselbst, S. 133—138.

nach dem vom Verfasser ausgearbeiteten Verfahren mit Phosphorpentachlorid, so resultirt eine *d-Chlorbernsteinsäure*, welche den optischen Antipoden zu der ersteren Säure darstellt; wird weiter diese rechtsdrehende Chlorbernsteinsäure mit Silberoxyd bearbeitet, so erhält man eine *d-Aepfelsäure*, den Antipoden zu der obigen gewöhnlichen l-Aepfelsäure: wird nun diese d-Aepfelsäure der Einwirkung von Phosphorpentachlorid unterworfen, so gelangt man zu einer *l-Chlorbernsteinsäure*, d. h. zurück zum Ausgangsmaterial und der „optische Kreisprocefs“ ist beschlossen. Es ist naheliegend, dafs dieser Procefs für alle activen Halogen-, Amido- und Hydroxykörper, wenn die NH_2-, OH- oder Halogengruppe am activen Kohlenstoffatom sitzt, seine Anwendung finden kann, um die zugehörigen Antipoden zu gewinnen; andererseits kann er als Reagens dienen zur Diagnosticirung jener Gruppen am *asymmetrischen* Kohlenstoffatom.

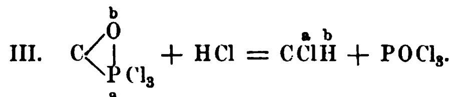
In Anlafs dieser Methode hat Henry E. Armstrong[1]) einen Versuch zur Erklärung des Mechanismus der eigenartigen Reaction gemacht; es wird das asymmetrische C-Atom der Aepfelsäure der Betrachtung zu Grunde gelegt und den folgenden Wandlungen unterworfen gedacht:



durch „innere Condensation“ entsteht



nunmehr soll auf II. HCl wirken und dadurch Chlorbernsteinsäure liefern:



Chr. Winther. Optisches Verhalten der Aepfelsäure[2]). Nach allgemeineren Betrachtungen über die Ursachen der anomalen Rotationsdispersion der Aepfelsäure geht der Verfasser zum Hauptzweck der Abhandlung über, zur Deutung der von Walden ausgeführten Umwandlung der beiden activen Aepfelsäuren in einander. Die beiden Carboxylgruppen der Aepfelsäure sind in Bezug auf ihre Stärke nicht gleich in Folge der Gegenwart des

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1399—1400. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 22—23.

Hydroxyls, welches eine starke intramolekulare Anziehung zum Carboxyl besitze, während das in der Brombernsteinsäure anwesende Bromatom abstofsend auf Carboxyl wirke. Die Umwandlung vollziehe sich nun derart, dafs momentan Wasser sich abspalte und gleich Bromwasserstoff sich anlagere, — das Brom wird nach den obigen Ausführungen sich nicht an der Stelle lagern, wo die Hydroxylgruppe lag, d. h. die Umwandlung ist geschehen.

H. Landolt. Ueber das Verhalten circularpolarisirender Krystalle im gepulverten Zustande [1]). Rechts- und linksdrehende Natriumchloratkrystalle wurden in ungleich fein pulverisirtem Zustande in einer nicht lösenden Flüssigkeit suspendirt, welche genau den gleichen Brechungsexponenten besafs — es wurde ein Gemisch von 1 Vol. Alkohol mit etwa 2 Vol. Schwefelkohlenstoff angewandt — und auf die specifische Drehung für mittlere gelbe Strahlen untersucht; es ergab sich, dafs die Körnchen des Natriumchlorats bei einem Durchmesser von 0,004 bis 0,012 mm noch vollständig diejenige krystallinische Structur besitzen, welche zur Erzeugung der Circularpolarisation erforderlich ist; die specifische Drehung der Krystalle wurde gefunden $[\alpha]_j = \pm 1{,}42^0$ für 1 mm, während die fein geriebenen Präparate im Mittel $[\alpha]_j = 1{,}41^0$ lieferten. Ferner ergab sich, dafs im *gelösten* Zustande, selbst bei übersättigten Lösungen, sowie solchen, welche eben Krystalle abscheiden, das Natriumchlorat vollständig inactiv ist.

William Jackson Pope. Substances exhibiting Circular Polarisation both in the Amorphous and Crystalline States [2]). An den Krystallen der in alkoholischer Lösung linksdrehenden cis-π-Camphansäure $\overline{O . C_8H_{13}<^{CO}_{COOH}}$ wird gezeigt, dafs auf Grund goniometrischer, optischer, pyroelektrischer und Aetzfigurenuntersuchungen kein Anzeichen von Zwillingsstructur erkannt werden kann, die Substanz krystallisirt immer nur in der linksdrehenden enantiomorphen Form, die Krystalle sind immer linksdrehend gefunden worden und repräsentiren einen echten Vertreter derjenigen Classe, in welcher die Körper sowohl im amorphen als im krystallinischen Zustande gleichgerichtet drehen. Daselbst werden auch genaue krystalloptische Messungen der Trans-Camphotricarbonsäure, $C_{10}H_{14}O_6$, mitgetheilt, die als mimetische Zwillinge von rhombischen Krystallen mit Nachahmung der hexagonalen Symmetrie erkannt wird.

---

[1]) Ber. 29, 2404—2412. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 971—980; auch Zeitschr. Kryst. 27, 406—415.

M. A. Cotton. Recherches sur l'absorption et la dispersion de la lumière par les milieux doués du pouvoir rotatoire [1]). An alkalischen Lösungen von Kupferoxyd- und Chromtartraten wird gezeigt, dafs die beiden circularpolarisirten Strahlen verschieden stark absorbirt werden und dafs es anormale Rotationsdispersion für die mit optischem Drehvermögen begabten Stoffe giebt, die durch Absorptionserscheinungen bedingt ist. Aus der Fülle des Materials sei hervorgehoben, dafs die aus weinsaurem Kupfer hergestellte alkalische Lösung eine andere blaue Farbe besitzt, als die aus traubensaurem Salz gewonnene, sowie dafs die ungleiche Absorption der circularpolarisirten Strahlen benutzt werden könnte, um aus einem racemischen Körper, der durch das Licht chemische Zersetzungen erfährt, durch Belichtung mit rechtem oder linkem Kreislicht einen der optischen Antipoden zu isoliren.

E. Cavallo. Sur l'absorption de la lumière par les milieux doués du pouvoir rotatoire [2]). Es wird an der Hand von mathematischen Ableitungen gezeigt, dafs die von Cotton (s. o.) gefundenen Thatsachen mit den vom Verfasser früher entwickelten Formeln im Einklang stehen.

Ph.-A. Guye et Ch. Jordan. Dispersion rotatoire des corps actifs liquides non polymérisés [3]). An zehn Derivaten des activen Amylalkohols, sowie dem äpfelsauren Aethyl und zwei acidoxylirten Weinsäureestern werden die specifischen Drehungen für rothe, gelbe, grüne, blaue und violette Strahlen mit Hülfe der Landolt'schen Filter ermittelt und folgende Schlüsse abgeleitet: 1. Die activen nicht polymerisirten Körper zeigen nur normale Rotationsdispersion; 2. jeder active Körper folgt seinem eigenen Gesetze für die Rotationsdispersion; 3. die Dispersionscoëfficienten im Violetten haben keinerlei Proportionalitätsbeziehung zu dem Drehungsvermögen; 4. die specifische Dispersion ist eine ebenso charakteristische Constante wie das gewöhnliche Drehungsvermögen; 5. es existirt keine einfache Beziehung zwischen der Brechbarkeit für die verschiedenen Strahlen und der Rotationsdispersion.

Ph.-A. Guye et P.-A. Melikian. Nouveaux exemples de dispersion rotatoire normale [4]). Die oben entwickelten Beziehungen werden an weiteren 13 activen Flüssigkeiten — Propylenoxyd, Ester der α-β-Methyladipinsäure, Ester der Milchsäure u. a. — bestätigt gefunden.

R. Nasini und G. Gennari. Anomalien in der Rotations-

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 8, 347—432. — [2]) Compt. rend. 122, 985—988. — [3]) Daselbst, S. 883—886. — [4]) Daselbst 123, 1291—1293.

dispersion der Aepfelsäure [1]). Wässrige, methyl-, äthyl- und propylalkoholische, sowie Acetonlösungen der gewöhnlichen Aepfelsäure, ferner wässrige Natriummalatlösungen wurden in verschiedenen Concentrationen und bei verschiedenen Temperaturen auf $[\alpha]_r$ bis $[\alpha]_{dbl}$ mittelst Landolt'scher Filter untersucht; um die ganz abnormen Erscheinungen unterzubringen, wird von allen Hypothesen als die wahrscheinlichste diejenige einer speciellen Wirkung des Lösungsmittels herangezogen, welches die Molekulardissymmetrie zerstören soll.

G. Gennari. Ueber die Rotationsdispersion des Nicotins und seiner Salze [2]). Es werden, wie bei der vorigen Untersuchung, für verschiedene Strahlen und Lösungen von freiem Nicotin in Wasser, Benzol, Aethyl- und Methylalkohol, sowie von Nicotinsulfat, -chlorhydrat und -acetat in Wasser die specifischen Drehungen bei verschiedenen Concentrationen ermittelt; das freie Nicotin behält, unabhängig vom Lösungsmittel und von der Concentration, seinen Dispersionscoëfficienten unverändert bei, während die Salze ein kleineres Dispersionsvermögen aufweisen; das abnorme Verhalten des Acetats, welches, je nach der Concentration der wässrigen Lösung, stark negativ oder stark positiv dreht und eine anormale Dispersion zeigt, wird durch die gleichzeitige Gegenwart zweier Substanzen von verschiedener Dispersion, des linksdrehenden Nicotins und seines rechtsdrehenden essigsauren Salzes erklärt.

Paul Walden. Ueber den Einflufs der Bindung auf das optische Drehungsvermögen [3]). Die Ermittelung der Rotation, Refraction und Dispersion für die nicht polymerisirten rechtsdrehenden Amylester der Butter-, Isobutter-, Hydro-, Zimmtsäure, Bernstein-, Chlorbernstein- und Methylbernsteinsäure, sowie Tricarballylsäure einerseits und der correspondirenden ungesättigten Säuren — Croton-, Methacryl-, Zimmt- und Phenylpropiolsäure, Fumar-, Chlorfumar-, Mesacon- und Aconitsäure andererseits — ergiebt folgende Resultate: die Doppelbindung bewirkt 1. eine Abnahme des Molekularvolumens, 2. eine Zunahme der Molekularrefraction, 3. eine Zunahme der Molekulardispersion, und 4. eine Zunahme des optischen Drehungsvermögens; die optische Wirkung der dreifachen Bindung ist analog der der zweifachen, jedoch geringer als diese.

Paul Walden. Ueber die optische Drehung stereoisomerer Verbindungen [4]). Die aus dem linksdrehenden Amylalkohol bereiteten

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 113—129. — [2]) Daselbst, S. 130—134. — [3]) Daselbst 20, 569—585 — [4]) Daselbst, S. 377—388.

Ester der Fumar-, Chlor- und Methylfumarsäure, sowie der para-Dimethyl- und para-Dioxybernsteinsäure einerseits, der Maleïn-, Chlor- und Methylmaleïnsäure, sowie anti-Dimethyl- und anti-Dioxybernsteinsäure andererseits ergaben beim Vergleich folgende Schlüsse: 1. die stereoisomeren Körper besitzen ein verschiedenes Drehungsvermögen, 2. die Ester der Fumarsäurereihe weisen eine erheblich höhere molekulare Drehung auf, als die zugehörigen Ester der Maleïnsäurereihe, 3. beide Reihen zeigen eine höhere Molekularrefraction, als berechnet worden, wobei die stärker drehenden Fumarsäurereihe-Ester auch die gröfsere Abweichung erkennen lassen.

Percy Frankland and Fred. Malcolm Wharton. Position-isomerism and Optical Activity; the Methylic and Ethylic Salts of ortho-, meta- and para-Ditoluyltartaric acids [1]). Es ergab sich, dafs die Derivate der Parareihe activer sind, als die der Metareihe und diese stärker activ als die der Orthoreihe, also $p > m > o$.

Percy Frankland and Frederick Malcolm Wharton. Position-isomerism and Optical Activity; the Comparative Rotatory Powers of Dibenzoyl- and Ditoluyltartrates [2]). Die in der obigen Arbeit gefundene Abstufung in der specifischen Drehung der p-, m- und o-Derivate läfst sich in Einklang bringen mit der relativen Lage der Schwerpunkte der drei Gruppen: ist das Centrum des Benzols der Mittelpunkt eines regelmäfsigen Sechsecks, so ist der Schwerpunkt der o-Gruppe näher, in der m-Gruppe entfernter und in der p-Gruppe am entferntesten von dem Carbonylkohlenstoffatom, durch welches der Ring an das asymmetrische C-Atom der Weinsäure gebunden ist. Parallel wurde die Drehung des Benzoylderivates für den Weinsäuredimethyl- und -diäthylester ermittelt, und zwar für Temperaturen bis zu +183° C. hinauf: bei höheren Temperaturen ist die Molekularrotation des dibenzoylweinsauren Methyls und Aethyls merklich gröfser, als die der correspondirenden o-Ditoluyltartrate, während bei niederer Temperatur die letzteren Körper stärker drehend sind. Das *Dibenzoylweinsäureäthylat* zeigt mit ansteigender Temperatur zwischen 53,5 bis 60° ein *Drehungsmaximum*: $[\alpha]_D^{1,3'} = -56,36^0$ bis $[\alpha]_D^{60^0} = -62,28^0$, um danach bis 182,5° C. hinauf wieder *abzunehmen*: $[\alpha]_D^{137^0} = -56,72^0$, $[\alpha]_D^{188^0} = -51,66^0$.

Ph.-A. Guye. Isomérie de position et pouvoir rotatoire [3]).

---

1) Chem. Soc. J. 69, 1309—1321. — 2) Daselbst, S. 1583—1592. — 3) Bull. soc. chim. [3] 15, 1157—1160.

Enthält einige Betrachtungen über die vorige Untersuchung Frankland's, sowie eine Zusammenstellung früherer Messungen an stellungsisomeren Körpern.

Ph.-A. Guye et Ch. Goudet. Superposition optique de six carbones asymmétriques dans une même molécule active [1]). Aus den verschiedenen Divalerylweinsäure-(traubensäure-)diamylestern wird gezeigt, dafs auch bei Anwesenheit von sechs asymmetrischen Kohlenstoffatomen das optische Drehungsvermögen sich als eine algebraische Summe der optischen Effecte dieser sechs Kohlenstoffatome darstellt.

Percy Frankland and Rob. Howson Pickard. Rotation of Optically Compounds in Organic Solvents [2]). Der rechtsdrehende und inactive Dibenzoylglycerinsäuremethylester wurde in Benzol, Aethylendibromid, Nitrobenzol und Essigsäure kryoskopisch auf die Molekulargröfsen, sowie auf die optische Drehung untersucht; der racemische Ester erwies sich als in seine Componenten zerfallen, während der active Ester je nach dem Lösungsmittel ein verschiedenes Molekulargewicht und verschiedene Drehungswerthe zeigte, wobei den höheren Werthen für das Molekulargewicht die kleinere Drehung entsprach und vice versa. Zur weiteren Aufklärung wurde noch der active Diacetylglycerinsäureäthylester in gleicher Weise studirt; es wird die Vermuthung ausgesprochen, dafs an den abweichenden Drehungen eine elektrolytische Dissociation in Säureion und Methyl-(oder Aethyl-)ion Schuld sei.

Edm. O. v. Lippmann. Bemerkungen zur Frage über die Ursache der Birotation [3]). In Anlafs der von Lobry de Bruyn und Alb. van Ehenstein, sowie H. Trey geäufserten Ansicht, dafs die Multirotation von Traubenzuckerlösungen in Umlagerungen stereochemischer Natur zu suchen sei, erinnert der Verfasser daran, dafs die gleiche Ansicht von ihm schon 1895 in seinem Werke „Chemie der Zuckerarten“ niedergelegt sei.

C. Tanret. Sur les modifications moléculaires et la multirotation de sucres [4]). Für Galactose, Arabinose, Xylose, Rhamnose, Milchzucker und Glucose wird die Existenz mehrerer Isomeren mit verschiedenem Drehungsvermögen nachgewiesen: wonach die Multirotation, d. h. die Aenderung der Activität unter dem Einflufs der Concentration, der Temperatur und des Lösungsmittels — sich aus dem Uebergang der einen Form in die andere erklärt.

Ph.-A. Guye et L. Chavanne. Étude sur la dissymmétrie

---

[1]) Compt. rend. 122, 932—934. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 123—141. — [3]) Ber. 29, 203—204. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 15, 195—205, 349—361.

moléculaire: Recherches sur le pouvoir rotatoire des corps actifs homologues [1]). Im ersten Theile werden die vorher von Guye und seinen Schülern, von Le Bel, Anschütz, Frankland, Walden, Walker, Purdie u. A. erbrachten optischen Materialien auf das sogenannte „Asymmetrieproduct“ hin durchgemustert; im zweiten experimentellen Theile werden die genauen Angaben über den Siedepunkt, die Dichte, molekulare Refraction, Molekularvolumen und das Drehungsvermögen bei ca. 20° und ca. 70° mitgetheilt, — das Material bestand aus den mit Zuhülfenahme des l-Amylalkohols erhaltenen rechtsdrehenden Estern 1. der Fettsäuren von der Ameisensäure bis herab auf Stearinsäure, sowie einigen Chlorsubstituten dieser Säuren, 2. der aromatischen einbasischen Säuren, 3. aus den Methyl-, Aethyl-, Propyl- etc. Estern der d-Valeriansäure, 4. aus den Aethern des l-Amylalkohols mit den Fettalkoholen und dem Benzylalkohol.

Specielle Fälle.

Derivate ein- bis vierwerthiger Alkohole.

O. Schütz und W. Marckwald. Ueber optisch active Valeriansäure [2]). Synthetische 2-Methylbutansäure, $CH_3.CH_2.CH(CH_3).COOH$, wurde in das Brucinsalz verwandelt und dieses aus wässriger Lösung durch Krystallisation in das l- und d-valeriansaure Brucin, die isomorph sind, zerlegt. Angaben über Krystallform und Eigenschaften beider Salze. Die Siedepunkte der activen und i-Säure sind bei 173 bis 174° gefunden worden; für die l-Säure ist $d_{\frac{20}{4}} = 0{,}934$ und $[\alpha]_D = -17{,}85°$, für die i-Säure $d_{\frac{20}{20}} = 0{,}938$. Aufserdem finden sich Messungen über die Rotationsdispersion der l-Valeriansäure, sowie Angaben über verschiedene Salze; die Versuche zur Bromirung dieser Säure führten zu einer völlig *inactiven* 2-Brom-2-Methylbutansäure.

Thomas Purdie and Sidney Williamson. Etheral Salts of Optically Active Malic and Lactic acids [3]). Es werden aus den Silbermalaten und Methyl-, Aethyl-, n-Propyl- und n-Butyljodid einerseits, sowie durch Veresterung (mittelst Schwefelsäure oder Salzsäuregas) aus Säure und Alkohol andererseits die entsprechenden Ester gewonnen und auf ihre specifische Drehung

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 177—195, 275—305. — [2]) Ber. **29**, 52—59. — [3]) Chem. Soc. J. **69**, 818—839.

untersucht; dabei ergaben sich durchweg höhere Werthe, als früher von Anschütz und Reitter, sowie von P. Walden ermittelt worden; eine Erklärung hierfür glauben die Verfasser in einer partiellen Racemisirung zu finden, welche bei Anwendung von freien Säuren stattfinde. — Ebenfalls mittelst der Silbersalz-, sowie der Schwefelsäuremethode wurde der l-Milchsäureäthylester, sowie Acetyl-l-milchsäureäthylester dargestellt, auch hier ergab sich dieselbe Beziehung wie bei den Aepfelsäureestern. Schliefslich wurde noch nach Walden's Methode die Umwandlung der d-Milchsäure in die l-Milchsäure vollzogen.

James Wallace Walker. Elektrolyse von i-Natriumlactat [1]). Hauptsächlich wurde Aldehyd als Zersetzungsproduct erhalten.

Ph.-A. Guye et Ch. Jordan. Recherches experimentales sur les butanol-2-oïques (α-oxybutyrique) actifs [2]). Die racemische α-Oxybuttersäure wurde mit Hülfe des Brucinsalzes aus wässriger Lösung in das zuerst krystallisirende Brucinsalz der l-α-Oxybuttersäure und das aus den Mutterlaugen krystallisirende d-Säuresalz gespalten. Zur Charakterisirung der beiden activen Säuren wurden aus den Baryumsalzen und den Fettalkoholen mittelst Salzsäuregas die Ester dargestellt, deren Siedepunkte, Dichten, Molekularrefractionen, sowie $[\alpha]_D$-Werthe mitgetheilt werden; ferner wurden acidoxylirte Ester vom Schema $C_2H_5.CH(OA).COOR$ dargestellt und untersucht und durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und -Bromid der active α-Chlor- und α-Brombuttersäureisobutylester isolirt.

L. Rügheimer. Versuche zur Darstellung optisch activer m-Methyl-p-Oxybenzoësäure [3]). Die aus o-Kresol dargestellte m-Methyl-p-Oxybenzoësäure wurde in das Cinchoninsalz übergeführt und aus schwach alkoholisch-wässriger Lösung krystallisirt; aus den ersten Fractionen wurde durch Salzsäure eine Säure abgeschieden, die merklich *links*drehend war. Da die Lösungen stark gefärbt waren, so konnten nur geringe Concentrationen untersucht werden. Die Resultate werden unter aller Reserve mitgetheilt.

A. Ladenburg. Das specifische Drehungsvermögen der Pyroweinsäure [4]). In Berichtigung früherer Angaben wird die specifische Drehung der Pyroweinsäure als von der Wassermenge nahezu unabhängig zu $[\alpha]_D^{22} = +9{,}89^0$ angegeben.

Thomas Purdie and G. Druce Lander. Preliminary Note on the Action of Alkyl Jodides on Silver Malate [5]). In weiterer

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1278—1279. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 474—498. — [3]) Ber. 29, 1967—1969. — [4]) Daselbst, S. 1254. — [5]) Chem. News 74, 290.

Verfolgung der in der obigen Arbeit (s. S. 47 f.) geschilderten Unterschiede bei den Estern verschiedener Darstellung wird constatirt, dafs die beobachtete Mehrdrehung bei den nach der Silbersalzmethode gewonnenen Estern von der Anwesenheit von Alkyloxybernsteinsäureestern herrührt, die bei dieser Reaction je nach der Natur des Alkyljodides in variabler Menge sich bilden; „die Versuche zeigen, dafs die Ester der Aepfelsäure und zweifelsohne auch aller anderen Hydroxysäuren nicht in reinem Zustande mit Hülfe des Silbersalzes und des Alkyljodides gewonnen werden können."

Percy Frankland and John Mac Gregor. Etheral Salts of Active and Inactive Monobenzoyl-, Dibenzoyl-, Diphenacetyl- and Dipropionylglyceric acids[1]). Die nachstehenden Ester der d-$CH_2(OH).CH(OH)COOH$ wurden hergestellt und zeigten die folgenden Eigenschaften:

d-Dibenzoylglycerinsäuremethylester, Schmp. 58 bis 59°,
$[\alpha]_D$ bei 80,5° = + 19,89°, bei 59,5° = + 22,13°.
i-Dibenzoylglycerinsäuremethylester, Schmp. 44 bis 46°,
d-Dibenzoylglycerinsäureäthylester, Schmp. 25°,
$[\alpha]_D$ bei 83° = + 19,95°, bei 16,5° = + 26,28°.
d-Dibenzoylglycerinsäurepropylester, flüssig,
$[\alpha]_D$ bei 87° = + 15,34°, bei 19,5° = + 20,71°.
d-Diphenylacetylglycerinsäuremethylester, flüssig,
$[\alpha]_D$ bei 14,5° = − 16,06°, bei 77,5° = − 14,10°.
d-Dipropionylglycerinsäuremethylester, flüssig,
$[\alpha]_D$ bei 15° = − 10,97°.

Aufserdem wurden noch (die beiden) Monobenzoylglycerinsäuremethylester, sowie -äthylester dargestellt. Zum Schlufs werden Betrachtungen über die Rolle der verschiedenen Gruppen für die Aenderung der Drehungswerthe angestellt.

B. Mervyn C. Marshall. The rotation of Aspartic acid[2]). Es wird für die aus dem gewöhnlichen Asparagin durch Salzsäure gewonnene Asparaginsäure die specifische Drehung $[\alpha]_D = + 6,08^0$ für $c = 0,3902$ und $t = 21,5^0$ in Wasser ermittelt; die aus ihr durch Desamidirung erhaltene Aepfelsäure ergab bei $c = 2,93$ und $t = 22^0$ in Aceton $[\alpha]_D = - 5,33^0$; aufserdem wurden Messungen dieser Asparaginsäure in Säurelösung, sowie in Ammoniak vorgenommen, die Drehung in letzterem Lösungsmittel war negativ, die in der Salzsäure dagegen stark positiv.

A. Piutti. Ueber die Bildung des activen β-Asparagins[3]). Nach dem Verfahren Walden's wurde aus dem gewöhnlichen

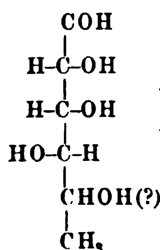
---

[1]) Chem. Soc. J. 69, 104—123. — [2]) Daselbst, S. 1022—1024. — [3]) Ber. 29, 2069—2071.

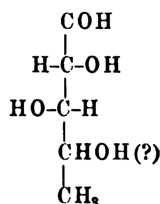
l-Asparagin die l-Bromsuccinaminsäure gewonnen, um aus dieser durch Bromsubstitution zu dem rechtsdrehenden Asparagin zu gelangen; die Versuche führten nur zu dem i-Aspartimid, welches seinerseits in ein Gemisch gleicher Theile d- und l-Asparagin verwandelt werden kann. — Durch Behandlung von Maleïnsäureanhydrid mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak erhält man gleichfalls als Endproduct dasselbe Gemisch beider natürlicher Asparagine, wobei etwa ein Viertel des angewandten Maleïnsäureanhydrids in *β*-Asparagin umgewandelt wird.

E. Schulze. Ueber die Verbreitung des Glutamins in den Pflanzen [1]). Es werden die zahlreichen Pflanzen angeführt, in denen das Glutamin von dem Verfasser sicher nachgewiesen ist.

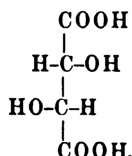
Emil Fischer. Configuration der Weinsäure [2]). Da alle stereochemischen Betrachtungen von der Weinsäure ihren Ausgang genommen haben, bisher aber in Bezug auf die Configuration dieser Säure eine Unsicherheit herrschte, so hat der Verfasser die Lösung dieser fundamentalen Frage wiederum versucht und folgendermafsen realisirt; ausgehend von der *Rhamnose*:



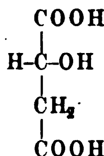
wurde nach Wohl's Verfahren eine *Methyltetrose* dargestellt:



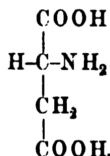
diese giebt bei der Oxydation *d-Weinsäure*:



Aus der Configuration der d-Weinsäure folgt für die daraus durch Jodwasserstoff gewonnene *d-Aepfelsäure*, sowie für die der letzteren correspondirende *Asparaginsäure* die Formel:



und



[1]) Ber. 29, 1882—1884. — [2]) Daselbst, S. 1377—1383.

An Zwischenproducten wurde bei dieser Beweisführung das Tetracetylrhamnonsäurenitril, $CH_3(CHO.C_2H_3O)_4.CN$, Schmelzpunkt 69 bis 70°, und daraus die Acetamidverbindung der Methyltetrose als süfsschmeckende Substanz vom Schmelzpunkt 201 bis 205° (corr.) gewonnen; hieraus wurde die bisher noch nicht krystallinisch erhaltene Methyltetrose dargestellt, ihr Osazon, $C_{17}H_{20}N_4O_2$, bildet gelbe Nadeln, die zwischen 171 und 174° (uncorr.) schmelzen.

W. Marckwald. Ueber ein bequemes Verfahren zur Gewinnung der Linksweinsäure [1]). Durch eine kleine Modification des Bremer'schen Verfahrens läfst sich l-Weinsäure nahezu quantitativ aus Traubensäure gewinnen, wenn man in eine siedende wässrige Lösung von Traubensäure die Hälfte des zur Bildung des sauren Salzes erforderlichen Cinchonins einträgt und so viel Wasser hinzufügt, bis eine klare Lösung entsteht: beim Erkalten krystallisirt reines l-weinsaures Cinchonin aus.

W. Henneberg und Tollens. Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf Weinsäure [2]). Versuche, in die Hydroxylgruppen der Weinsäure Methylen einzuführen, ergaben einen Körper $C_5H_6O_6 + \frac{1}{2} H_2O$, vermuthlich *Monomethylenweinsäure* vom Schmelzpunkt 138 bis 140°; die genauere Untersuchung mufste wegen Mangel an Substanz unterbleiben. Bei *Schleimsäure* und *Glucose* gelang es nicht, Methylenverbindungen zu fassen.

A. Ladenburg. Die Imide der Weinsäure und Benzoylweinsäure [3]). Das Bitartrat des Methylamins wird bei seiner Schmelztemperatur 170° so lange erhitzt, als noch Wasser entsteht; aus dem Rückstande läfst sich ein schwerer löslicher Körper, *Methyltartrimid*, $C_5H_7NO_4$, vom Schmelzpunkt 178° isoliren, dessen Löslichkeit, Krystallform, Molekulargewicht und specifische Drehung in wässriger Lösung (z. B. für $p = 9{,}04$, $[\alpha]_D = +193{,}6°$) mitgetheilt werden. Aus den Mutterlaugen läfst sich noch ein bei 152 bis 153° schmelzender Körper von derselben Zusammensetzung wie das Methyltartrimid, aber von geringerer Drehung, isoliren, welcher sich als ein Gemisch von d-Weinsäure- und Traubensäureimid erwies. Das *Aethyltartrimid*, $C_6H_9NO_4$, schmilzt bei 171 bis 174° und besitzt in Wasser und $p = 7{,}32$, $[\alpha]_D = +165{,}6°$. Auch hier findet man in den Mutterlaugen ein weiteres, bei 160 bis 162° schmelzendes Aethylimid, das in Analogie mit dem Methylderivate als ein Gemenge von d- und racemischer Säure aufgefafst wird. *Benzoylmethyltartrimid*, $C_{12}H_{11}NO_5$, schmilzt bei

---

[1]) Ber. **29**, 42—43. — [2]) Ann. Chem. **292**, 53—55. — [3]) Ber. **29**, 2710—2718.

160 bis 161°; Dibenzoylmethyltartrimid krystallisirt mit Krystallalkohol als $4\,C_{19}H_{15}NO_6 \,.\, 3\,C_2H_6O$ und schmilzt bei 68°; wird aus diesem Product der Alkohol bei 100° vertrieben, so erhält man ein *α-Dibenzoyltartrmethylimid*, $C_{19}H_{15}NO_6$, vom Schmelzpunkt 56°, das bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter unter dem Schmelzpunkt liegender aber rascher in die *β-Verbindung*, $C_{19}H_{15}NO_6$, vom Schmelzpunkt 106 bis 107° sich umwandelt; andererseits wandelt sich diese beim Schmelzen in die α-Form zurück. Die Molekulargewichte beider stereoisomerer Modificationen sind im Benzol nahezu gleich, ihre specifische Drehung in Essigester ergab sich

für die α-Verbindung:	für die β-Verbindung:
$p = 7{,}93$ $[\alpha]_D = +183{,}9^0$	$p = 7{,}93$ $[\alpha]_D = +188{,}8^0$
$p = 15{,}83$ $[\alpha]_D = +185{,}7^0$	$p = 15{,}84$ $[\alpha]_D = +189{,}8^0$

Die hier vermuthete Stereoisomerie soll nur durch einen asymmetrischen Stickstoff erklärt werden können.

Henry Fay. The action of light on some organic acids in the presence of uranium salts. — Ueber die Zersetzung der Weinsäure [1]). Die aus Weinsäure und Uranylnitrat hergestellte klare gelbe Lösung verwandelt sich im Sonnenlicht in eine tief grüne Flüssigkeit, aus welcher nach wenigen Stunden eine hellgrüne Verbindung von der Zusammensetzung $U_6H_{12}O_{16}$ sich ausscheidet; am leichtesten findet die Bildung des letzteren Körpers statt bei Anwendung von 1 Molekel Uranylnitrat auf 1 Molekel Weinsäure und beim Erwärmen. Eine Gasausscheidung aus der Flüssigkeit tritt nicht auf.

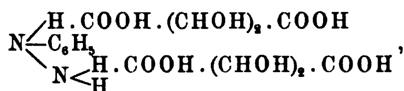
Henry J. Horstman Fenton. The Constitution of a new dibasic acid, resulting from the oxidation of tartaric acid. — Für die früher durch Oxydation der Weinsäure mit Hülfe von Eisensalzen erhaltene Säure $C_4H_4O_6 \,.\, 2\,H_2O$ wird der Constitutionsnachweis geführt; die Einwirkung von Phenylhydrazin liefert aus der Säure das Salz $C_6H_4O_6 \,.\, 2\,N_2H_3C_6H_5$, Schmelzpunkt etwa 140°, Hydroxylamin ergab das normale Salz vom Schmelzpunkt 115 bis 117°; Acetylchlorid wandelt den Dimethylester der Säure in das Diacetylproduct vom Schmelzpunkt 101,5° um: $COOCH_3 \,.\, (CO\,.\,COCH_3)_2 \,.\, COOCH_3$; aus der freien Säure gab Acetylchlorid das Diacetylanhydrid, $O\left\langle\begin{matrix} CO\,.\,CO\,.\,COCH_3 \\ \| \\ CO\,.\,CO\,.\,COCH_3 \end{matrix}\right.$, vom Schmelzpunkt 98°,

[1]) Americ. chem. J. 18, 283—284.

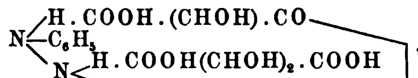
während Benzoylchlorid das Dibenzoylanhydrid, $O\left\langle\begin{array}{l} CO.CO.COC_6H_5 \\ \quad\;\;\, \| \\ CO.CO.COC_6H_5 \end{array}\right.$, Schmelzpunkt 167 bis 168°, lieferte; ferner wurde die Einwirkung von Anilin und Bromwasserstoff studirt. Nach Allem ergiebt sich, dafs der ursprünglichen Säure die Constitution $\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C.OH \\ \| \\ COH \\ | \\ COOH \end{array}$ zukommt und sie eine *Dihydroxymaleïnsäure* darstellt.

Behandelt man diese α-Säure in Eisessig mit Bromwasserstoff bis zur Sättigung, so erhält man eine β-Säure, $C_4H_4O_6 . 2H_2O$, die in Prismen oder Nadeln krystallisirt, während die α-Säure in Blättchen auftritt; das saure Anilinsalz der β-Säure ist stabiler als das der α-Säure, dagegen geben beide mit Eisenchlorid und Alkali dieselbe Violettfärbung: die β-Säure wird danach als *Dihydroxyfumarsäure* angesprochen. Neben der β-Säure entsteht noch eine beim Kochen in diese sich verwandelnde Lactonsäure, $\begin{array}{l} COOH.C{-}O \\ \qquad\quad\;\, \| \quad\; | \\ \quad\; HO.C.CO \end{array}$.

H. Causse. Sur le tartrate de phenylhydrazine et ses dérivés [1]). Bitartrat des Phenylhydrazins,



Schmelzpunkt 118 bis 119°; dreht in wässriger Lösung stark nach links und giebt ein Monokalium-, sowie ein Baryumsalz, desgleichen ein Antimonylsalz, ein Chlorhydrat und Sulfat, die sämmtlich in wässriger Lösung linksdrehend sind; ferner ein Benzoat, das in Alkohol nach links dreht, ein Amid,

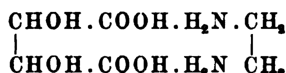


vom Schmelzpunkt 225° und mit starker Linksdrehung in Wasser, sowie ein linksdrehendes Reactionsproduct mit gewöhnlichem Aldehyd.

Albert Colson. Essai sur le dosage polarimétrique de l'acide

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 661—666; Compt. rend. **122**, 940—942.

tartrique. Durch frühere Messungen wurde nachgewiesen, dafs das Aethylendiaminsalz der d-Weinsäure die Formel



und eine der Concentration proportionale Rechtsdrehung besitzt; es wird der Temperatureinflufs studirt und eine Formel für die Bestimmung der Weinsäure ermittelt: $q = 0{,}1965\,n$, wo n die Zahl der Minuten bedeutet, welche an einem Halbschattenapparate bei einer Rohrlänge von 0,20 m abgelesen werden, und q den Gehalt an Weinsäure pro Liter Lösung ausdrückt.

Hermann Wende. Die Imide der Traubensäure [1]). Beschrieben werden: das Methylimid, $(CHOH)_2(CO)_2NCH_3$, Schmelzpunkt 157 bis 158°, erhalten aus dem bei 188° schmelzenden Biracemat des Methylamins; aus dem Biracemat des Aethylamins (Schmelzpunkt 142 bis 143°) entsteht das Aethylimid (Schmelzpunkt 179°), aus dem Propylaminsalz (Schmelzpunkt 147°) das Propylimid; das Anilinsalz, $C_{10}H_{13}NO_6 . H_2O$ (Schmelzpunkt 173°), liefert das Phenylimid, $C_{10}H_9NO_4$ (Schmelzpunkt 235 bis 236°), das Benzylaminsalz (Schmelzpunkt 178°) liefert das Benzylimid, $C_{10}H_{11}NO_4$ (Schmelzpunkt 168°).

George G. Henderson und John M. Barr. The action of certain acidic oxides on Salts of hydroxy-acids [2]). Bei der Einwirkung von Antimonoxyd, Arsenoxyd, Molybdäntrioxyd und Wolframtrioxyd auf die sauren Salze der *Aepfelsäure*, *Weinsäure*, *Schleimsäure*, *Mandelsäure*, *Salicyl-* und *Gallussäure* wurden folgende Verbindungen isolirt:

Aus dem Malat: $2\,Sb_2O . (C_4H_4O_5K)_4$, $Sb_2O(C_4H_5O_5)$, $7\,H_2O$; aus dem Mucat: $2\,SbO(NH_4)C_6H_8O_8$, $(NH_4)C_6H_9O_8$, $7\,H_2O$, sowie $SbONaC_6H_8O_8$, $3\,H_2O$; aus dem Tartrat: $MoO_2(NaC_4H_4O_6)_2$, $3\,H_2O$ und $WO_2(NaC_4H_4O_6)_2$, $5\,H_2O$.

J.-A. Muller. Sur le dosage des acides lactique et succinique libres dans les vins [3]). Die Säuren werden in ihre Baryumsalze übergeführt, welche nun vermöge der Leichtlöslichkeit des Baryumlactats in 80 proc. Alkohol getrennt werden.

J.-A. Muller. Sur l'acide lactique contenu dans les vins d'Algérie [4]). In 14 untersuchten algerischen Rothweinen schwankte die Milchsäuremenge zwischen 0,52 bis 4,54 Proc.

J.-A. Muller. Sur la volatilisation de l'acide lactique et de ses anhydrides à la température ordinaire et sur l'entraîne-

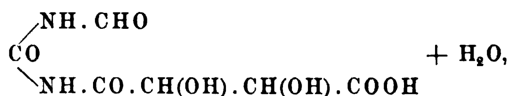
---

[1]) Ber. **29**, 2719—2721. — [2]) Chem. Soc. J. **69**, 1451—1457. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 1203—1206. — [4]) Daselbst, S. 1210—1213.

ment de l'acide lactique par la vapeur d'eau [1]). Beim Einengen der wässrigen Lösung im Vacuum neben Aetzkali verliert die Säure erheblich durch Verflüchtigung, der gleiche Verlust tritt beim Eindunsten einer ätherischen Lösung ein; je reicher die Säure an Anhydrid ist, um so weniger verflüchtigt sich, dagegen ist das Lactid schon in der Kälte flüchtig; wässrige Lösungen der Milchsäure können, selbst in der Wärme, ohne nennenswerthe Verluste der Säure durch Verflüchtigung mit Wasserdämpfen concentrirt werden.

L. Lindet. Caractérisation et extraction des acides citrique et malique au moyen de la quinine et de la cinchonine [2]). Die sauren Chinin- und Cinchoninsalze der Citronen- und Aepfelsäure besitzen in Methylalkohol eine verschiedene Löslichkeit, so daſs es leicht wird, mit deren Hülfe diese Säuren zu unterscheiden und aus den Pflanzensäften zu extrahiren.

Th. v. Gorski. Ueber einige Formylharnstoffderivate. Formylracemursäure [3]). Aus molekularen Mengen von Formylharnstoff und Traubensäure dargestellt:



schmilzt bei 256° (unter Zersetzung).

Hugo Schiff. Weiteres zur Constitution der Gerbsäure [4]). Günther und Schiff haben (1895) gezeigt, daſs die Tanninlösungen optisch activ sind und zwar rechtsdrehend, während die künstliche Gerbsäure inactiv ist. Zum Vergleich wurde nun noch Pentacetylgerbsäure dargestellt und polarisirt. Die nachstehenden Drehungen beziehen sich auf 1 procentige Lösungen für 100 mm Rohrlänge.

	in Wasser	in Alkohol u. Essigsäure	Essigsäure
Gerbsäure . . . . α =	0,50°	0,17°	—
daraus			
Pentacetylgerbsäure α =	—	0,17°	0,20°

Die von Schiff aufgestellte Ketoformel der Gerbsäure läſst sich nach neueren Versuchen nicht halten und damit fällt auch die vorgeschlagene und vorläufig einzig mögliche Formel mit einem asymmetrischen Kohlenstoff; da die Anwesenheit von Fremdkörpern,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1206—1210. — [2]) Daselbst, S. 1160—1163. — [3]) Ber. 29, 2050. — [4]) Chemikerzeit. 20, 865—866.

etwa Glucose, schwerlich die grofse spec. Drehung des Tannins bewirken kann, so ist zu schliefsen, dafs das Tannin *selbst* die Activität hervorruft.

Kohlehydratgruppe.

C. Tanret. Sur les modifications moléculaires et la multirotation des sucres [1]).

Arabinose, in kaltem Wasser gelöst, giebt eine spec. Drehung $[\alpha]_D = +175^0$, welcher Werth allmählich auf $[\alpha]_D = +104$ bis 105^0 fällt. Die erste Drehungsgröfse gehört der α-Arabinose an, während der constante Endwerth der β-Modification zukommt. Die letztere Modification ist isolirt und näher untersucht worden; während die Concentration keinen nennenswerthen Einflufs ausübt, verändert die Temperatur stark die Drehung, indem z. B. für $t = 55^0$ $[\alpha]_D = 88{,}61^0$, für $t = 12^0$ $[\alpha]_D = 105{,}54^0$; in Alkohol liefert die Arabinose eine kleinere Drehung als in Wasser, was vielleicht durch die Bildung einer γ-Modification hervorgerufen wird. Die β-Modification wandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur in α-Arabinose um.

α-*Rhamnose*, $C_6H_{12}O_5 . H_2O$, ist anfangs linksdrehend, $[\alpha]_D = > -7^0$, wird jedoch bald rechtsdrehend; der Schmelzpunkt ist 87 bis 88^0. Die dehydratisirte Rhamnose schmilzt bei 108^0 und besitzt die spec. Drehung $[\alpha]_D = +12^0$, welcher Werth bald auf $[\alpha]_D = +10^0$ sinkt, — diese Anhydro-Rhamnose scheint ein Gemenge von β- und γ-Rhamnose zu sein. Die β-Rhamnose wird gewonnen, indem man 1 Thl. gewöhnlicher Rhamnose in 0,5 Thln. kochenden Wassers löst, dazu 5 Thle. absoluten Alkohols und 9 Thle. Aether giebt, wobei nach kurzer Zeit die α-Form sich ausscheidet; fügt man zum Filtrat noch weiter Aether, so fällt die β-Modification aus, welche in feinen prismatischen Nadeln mit $1/2\ H_2O$ krystallisirt und $[\alpha]_D = +12{,}7^0$ besitzt, in feuchter Luft 4,5 Proc. Wasser aufnimmt und nunmehr $[\alpha]_D = -6{,}6^0$ aufweist. Entwässert man die β-Modification, so geht sie in die γ-Form über mit dem Anfangswerth $[\alpha]_D = +22{,}8^0$, welcher jedoch im Laufe von anderthalb Stunden auf $[\alpha]_D = +10{,}1^0$ fällt; Zufügen von 1 Proc. Pottasche bewirkt diesen Niedergang sofort; in feuchter Luft nimmt die γ-Form Wasser auf und wandelt sich zurück in α-Rhamnose. Wasserfreie β-Rhamnose erhält man

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 195—205, 349—361.

beim Auflösen von (bei 90 bis 100°) entwässerter Rhamnose in Alkohol und Krystallisirenlassen, sie besitzt eine beständige Drehung $[\alpha]_D = + 10{,}1^0$ und wandelt sich nicht — wie das Hydrat des β-Isodulcits — in γ-Rhamnose um, dagegen tritt die Umwandlung in α-Rhamnose ein beim Anziehen von Feuchtigkeit, sowie beim Auflösen in absolutem Alkohol und Stehenlassen. — Alle anhydrisirten Rhamnosen schmelzen bei 108°; die α- und γ-Modificationen wandeln sich in wässriger Lösung in β-Rhamnose um, und die β-Form geht rückwärts (in Alkohol) in α-Rhamnose über.

Xylose giebt beim Eindampfen der Lösung nur α-Xylose (Anfangswerth $[\alpha]_D = + 78^0$), während beim Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol und Aether ein Gemisch der α- und β-Form (mit dem Anfangswerth $[\alpha]_D = + 31{,}6^0$) ausfällt.

Glucose in wässriger Lösung giebt den Anfangswerth $[\alpha]_D = > 100^0$, welcher bald auf $[\alpha]_D = 52^0$ sinkt; dampft man diese Lösung bei 92° zur Krystallisation ein, so erhält man die *β-Glucose* mit $[\alpha]_D = + 52{,}5^0$, während bei höheren Temperaturen die schwächer drehende *γ-Form* $[\alpha]_D < 39{,}6^0$, bei niedrigen Temperaturen die α-Glucose mit $[\alpha]_D = 106^0$ sich ausscheidet. Fällt man eine concentrirte wässrige Glucoselösung mit absolutem Alkohol, so erhält man einen Theil reiner γ-Glucose $[\alpha]_D < + 22{,}5^0$.

Galactose besitzt die Anfangsdrehung $[\alpha]_D = + 135^0$, welche auf $[\alpha]_D = + 81{,}6^0$ sinkt, — diese α-Form wandelt sich in die β-Modification um; löst man in der Wärme die Galactose in Alkohol auf, so bemerkt man eine weitere Erniedrigung der spec. Drehung bis auf $[\alpha]_D = + 53^0$, — es entsteht die γ-Form. Die *α-Galactose* entsteht beim langsamen Eindampfen einer gesättigten alkoholischen Lösung in der Wärme; die *β-Galactose* erhält man durch Fällen der concentrirten (den Endwerth $[\alpha]_D = 82^0$ zeigenden) wässrigen Lösung mit absolutem Alkohol. Die *γ-Form* erhält man, wenn man in 30 g Wasser 12 g Galactose und 0,03 g Natriumphosphat (mit einem Tropfen Schwefelsäure neutralisirt) löst und kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt; nach dem Abkühlen wird mit 240 ccm absolutem Alkohol gefällt. In Wasser gelöst, giebt sie die spec. Drehung $[\alpha]_D = + 53{,}25^0$, welche in etwa zwei Stunden auf $[\alpha]_D = + 81{,}6^0$ ansteigt, — die γ-Form hat sich in die β-Form verwandelt.

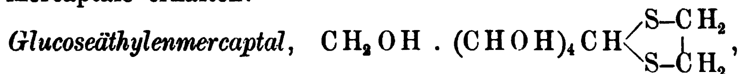
Milchzucker, α-Lactose, $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$, hat die Anfangsdrehung $[\alpha]_D = + 88^0$, welche bald auf $[\alpha]_D = + 53^0$ sinkt, d. h. es tritt eine Umformung in *β-Lactose* ein; die Reindarstellung derselben geschieht durch kurzes Erhitzen der concentrirten wässrigen Lösung auf 100° und Fällen der erkalteten Lösung

mit absolutem Alkohol, — die β-Form besitzt nur die Hälfte des Krystallwassers, wie die α-Lactose und weist eine spec. Drehung $[\alpha]_D = + 54,6^0$ auf. Die *γ-Lactose* ist schon von Erdmann isolirt worden ($[\alpha]_D = + 39$ bis 40^0), enthält jedoch noch etwas von der β-Form, von welcher sie durch Behandeln mit Alkohol getrennt wird; die reine γ-Lactose hat eine spec. Drehung $[\alpha]_D = + 34,5^0$ und wandelt sich, gleich der α-Form, in wässriger Lösung in β-Lactose um. Die γ- und β-Lactosen ergaben in wässriger Lösung das normale Molekulargewicht für $C_{12}H_{22}O_{11}$.

C. A. Lobry de Bruyn et F. H. van Leent. Dérivés ammoniacaux de la mannose, de la sorbose et de la galactose [1]).

Mannose giebt mit Ammoniak in methylalkoholischer Lösung ein *Amidoderivat*, $C_{12}H_{23}O_{10}N$, in dem 2 Mol. Mannose mit 1 Mol. NH_3 unter Wasserverlust sich condensiren, der Schmelzpunkt liegt bei 158^0, die spec. Drehung $[\alpha]_D = - 28,3^0$; mit Säure gekocht, regenerirt das Ammoniakderivat Mannose von $[\alpha]_D = + 14,3^0$. Aus *Sorbose* wurde in derselben Weise das *Sorbosamin*, $C_6H_{13}NO_4$, erhalten, welches indessen sehr unbeständig ist und allmählich Ammoniak verliert. Das früher beschriebene *Galactosamin* verliert beim Kochen mit absolutem Methylalkohol die Hälfte seines Ammoniaks und liefert, wie die Mannose, das *Amin*, $C_{12}H_{23}O_{10}N$, dessen spec. Drehung in absolutem Methylalkohol $[\alpha]_D =$ ca. $+ 22^0$ beträgt.

W. F. Lawrence. Ueber Verbindungen der Zucker mit dem Aethylen-, Trimethylen- und Benzylmercaptan [2]). Unter dem Einfluſs von concentrirter Salzsäure wurden aus den angeführten Zuckern und den genannten mehrwerthigen Mercaptanen die folgenden Mercaptale erhalten:



Glucoseäthylenmercaptal, $CH_2OH\,.\,(CHOH)_4CH\langle{S-CH_2 \atop S-CH_2}$,

Schmelzpunkt 143^0 (uncorr.), $[\alpha]_D^{20} = - 10,81^0$ in Wasser;

Mannoseäthylenmercaptal, $C_6H_{12}O_5\,.\,C_2H_4S_2$, Schmelzpunkt 153 bis 154^0 (uncorr.), $[\alpha]_D^{20} = + 12,88^0$ in Wasser;

Galactoseäthylenmercaptal, Schmelzpunkt 149^0 (uncorr.), *Arabinoseäthylenmercaptal*, Schmelzpunkt 154^0 (uncorr.);

Rhamnoseäthylenmercaptal, $CH_3\,.\,C_5H_9O_4\,.\,C_2H_4S_2$, Schmelzpunkt 169^0 (uncorr.);

Glucosetrimethylenmercaptal, $CH_2OH.(CHOH)_4CH<{S.CH_2 \atop S.CH_2}>CH_2$, Schmelzpunkt 130^0 (uncorr.);

---

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **15**, 81. — [2]) Ber. **29**, 547—552.

Arabinosetrimethylenmercaptal, $C_5H_{10}O_4 . S_2C_3H_6$, Schmelzpunkt 150° (uncorr.), — Galactose- und Xylosetrimethylenmercaptal zeigten keine Neigung zum Krystallisiren;

Glucosebenzylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SCH_2C_6H_5)_2$, Schmelzpunkt 133° (uncorr.);

Galactosebenzylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SCH_2C_6H_5)_2$, Schmelzpunkt 130° (uncorr.);

Rhamnosebenzylmercaptal, $CH_3 . C_5H_9O_4(SC_7H_7)_2$, Schmelzpunkt 125°;

Arabinosebenzylmercaptal, $C_5H_{10}O_4(SC_7H_7)_2$, Schmelzpunkt 144°.

Die *Fructose* scheint ebenso wie mit den einwerthigen auch mit den zweiwerthigen Mercaptanen sich nicht verbinden zu können; die Molekulargewichtsbestimmung in Wasser ergab für Glucoseäthylen- und -trimethylenmercaptal die normalen Werthe; gegen 5 procentige Salzsäure sind die Mercaptale verhältnifsmäfsig sehr beständig, dagegen werden sie durch Brom leichter gespalten.

W. Alberda van Ekenstein et C. A. Lobry de Bruyn. Sur quelques nouvelles hydrazones de sucres; les naphtylhydazones et les phenylhydrazones alkylées [1]). Nachstehende *Phenylhydrazone* werden dargestellt und in Bezug auf Farbe, Schmelzpunkt, Löslichkeit und specifische Dichte beschrieben:

Methylphenylhydrazon der

Mannose . .	Schmelzpunkt	178°,	$[\alpha]_D$	= +	8,6°	(in Methylalkohol)
Arabinose . .	„	161°,	„	= +	4,3°	„ „
Rhamnose . .	„	124°,	„	= —	0,3°	„ „
Galactose . .	„	180°,		=	—	„ „

Aethylphenylhydrazon der

Mannose . .	Schmelzpunkt	159°,	$[\alpha]_D$	= +	14,6°	(in Methylalkohol)
Arabinose . .	„	153°,	„	=	0	„ „
Rhamnose . .	„	123°,	„	= —	11,6°	„ „
Galactose . .	„	169°,	„	=	0	„ „

Amylphenylhydrazon der

Mannose . .	Schmelzpunkt	134°,	$[\alpha]_D$	= +	9,2°	(in CH_3OH)
Arabinose . .	„	120°,	„	=	—	„ „
Rhamnose . .	„	99°,	„	= —	6,4°	„ „
Galactose . .	„	116°,	„	= +	4,4°	„ „
Glucose . . .	„	128°,	„	= —	6,4°	„ „
Lactose . . .	„	123°,	„	= —	8,6°	„ „

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 97—99, 225—229.

Allylphenylhydrazon der

Galactose . . .	Schmelzpunkt	157°,	$[\alpha]_D$	= − 8,6°	(in CH_3OH)
Mannose . . .	"	142°,	"	= + 25,7°	" "
Arabinose . . .	"	145°,	"	= 0	" "
Rhamnose . .	"	135°,	"	= 0	" "
Glucose	"	155°,	"	= − 5,3°	" "
Lactose	"	132°,	"	= − 14,6°	" "
Melibiose . . .	"	197°,	"	= + 21,2°	" "

Benzylphenylhydrazon der

Galactose . . .	Schmelzpunkt	154°,	$[\alpha]_D$	= − 17,2°	(in CH_3OH)
Mannose . . .	"	165°,	"	= + 29,8°	" "
Arabinose . .	"	170°,	"	= − 14,6°	" "
Rhamnose . .	"	121°,	"	= − 6,4°	" "
Glucose	"	150°,	"	= − 33,0°	" "
Lactose	"	128°,	"	= − 25,7°	" "

β-Naphtylphenylhydrazon der

Galactose . . .	Schmelzpunkt	167°,	$[\alpha]_D$	= + 24,8°	(in CH_3OH)
Mannose . . .	"	157°,	"	= + 16,8°	" "
Arabinose . . .	"	141°,	"	= + 22,5°	" "
Rhamnose . . .	"	170°,	"	= + 8,4°	" "
Glucose	"	95°,	"	= + 40,2°	" "
Lactose	"	203°,	"	= 0	" "
Melibiose . . .	"	135°,	"	= + 15,9°	" "
Xylose	"	70°,	"	= + 18,6°	" "
Maltose	"	176°,	"	= + 10,6°	" "

Sämmtliche Hydrazone können bei der Diagnose oder Trennung der Zucker grofse Dienste leisten.

C. A. Lobry de Bruyn et W. Alberda van Ekenstein. Transformation des sucres sous l'influence de l'hydroxyde de plomb [1]).

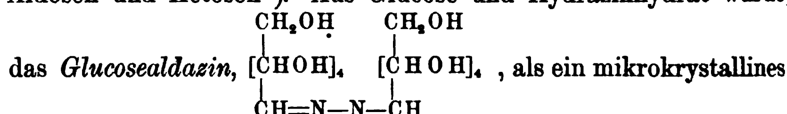
Svoboda [2]) hat in seiner Studie über die Wirkung von wässrigen Lösungen des basischen Bleiacetats auf einige Zucker (Glucose, Fructose, Lactose, Maltose und Galactose) den Drehungsrückgang derselben constatirt und die Möglichkeit einer Zerstörung der Zucker wegen der basischen Natur des Bleisalzes ausgesprochen. Verfasser weisen berichtigend darauf hin, dafs keine Zerstörung, wohl aber eine intramolekulare Umlagerung hierbei Platz greife, wie sie das für die verschiedenen Alkalien früher nachgewiesen haben. Sie dehnen ihre Untersuchungen nunmehr auf das Bleihydroxyd aus und finden, dafs die Wirkung dieses basischen Mediums anders ist, als für die Alkalien und Kalk, indem Glucose, Mannose, Fructose und Galactose in Gegenwart

---

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 92—96. — [2]) Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenz.-Ind. 1896, 107—135.

von KOH eine andere Drehungsänderung aufweisen, als in Gegenwart von $Pb(OH)_2$, dagegen wurde der Milchzucker und die Maltose durch beide Reagentien in gleicher Weise beeinflufst. Zum Schlufs wird in einer kleinen Tabelle die oft erhebliche Beeinflussung von $[\alpha]_D$ für verschiedene Zucker durch Bleiacetat illustrirt. — Vergleiche auch Pellet[1]).

E. Davidis. Ueber Aldazine, Ketazine und Benzosazine von Aldosen und Ketosen[2]). Aus Glucose und Hydrazinhydrat wurde das *Glucosealdazin*,



, als ein mikrokrystallines Pulver erhalten, das bei 80° zu sintern beginnt und durch verdünnte Säuren rückwärts in 2 Mol. Glucose und 1 Mol. Hydrazin gespalten wird; in analoger Weise und mit analogen Eigenschaften wurden erhalten: *Arabinosealdazin*, $CH_2(OH).[CHOH]_3CH{=}N{-}N{=}CH{-}[CHOH]_3.CH_2(OH)$, *Fructoseketazin*, $CH_2(OH).[CHOH]_3{-}C({-}CH_2(OH)){=}N{-}N{=}C({-}CH_2(OH)){-}[CHOH]_3.CH_2(OH)$; *Glucosebenzosazon*, $CH_2(OH)CH(OH).[C{=}N{-}NHCOC_6H_5]_3.CH{=}N{-}NH.COC_6H_5$, vom Schmelzpunkt 256 bis 257°, Lävulose liefert ein mit diesem identisches Product. Im Gegensatz zu früheren Angaben wurde gefunden, dafs *Arabinosebenzhydrazid* bei 211 bis 212° und Dextrosebenzhydrazid bei 195 bis 196° schmolz.

Berthelot et G. André. Nouvelles recherches relatives à la décomposition des sucres sous l'influence des acides et spécialement à la production de l'acide carbonique[3]). Glucose, Fructose, Galactose und Maltose wurden unter verschiedenen Bedingungen der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren, namentlich Phosphorsäure, unterworfen und auf die Reactionsproducte: unzersetzten Zucker, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Huminsäure, Ameisensäure, Lävulinsäure, Furfurol, Wasser — untersucht.

J. H. Long. On the Inversion of Sugar by Salts[4]). Verfasser hat gefunden, dafs fast alle Salze von Schwermetallen langsam auf Rohrzucker invertirend wirken, welche Erscheinung durch die hydrolytische Spaltung der untersuchten Salze erklärt und qualitativ und quantitativ gemessen wurde; M = Molekulargewicht und C = Inversionsconstante bei Anwendung der vorangesetzten Salze:

---

[1]) Chemikerzeit. 20, Rep. 233. — [2]) Ber. 29, 2308—2311. — [3]) Compt. rend. 123, 567—580. — [4]) Americ. Chem. Soc. J. 18, 120—130, 693—717.

	C	Hydrolyse des Salzes in Proc.
Bleinitrat	0,00244	0,096
Manganchlorid	0,00095	0,035
Mangansulfat	0,00052	0,020
Ferrosulfat	0,00085	0,033
Ferro-Ammonsulfat	0,00068	0,026
Zinksulfat	0,00040	0,016
Ferrochlorid	0,00164	0,063
Ferrobromid 0,54 M	0,00300	0,109
Ferrojodid	0,00198	0,078
Kalium-Aluminiumsulfat $M/4$	0,01835	1,440
Cadmiumchlorid 0,94 M	0,01000	2,080

James Henderson. Action of Sugars on Ammoniacal Silver Nitrate [1]). Es werden die Bedingungen präcisirt, unter welchen *Dextrose*, *Lävulose* und *Galactose* in Gegenwart von ammoniakalischer Silberlösung ein constantes Verhalten zeigen und bestimmt werden können; *Rohrzucker*, *Stärke* und *Dextrin* üben unter denselben Bedingungen keine Reductionswirkung aus, während *Lactose* und *Maltose* wohl reducirend wirken, aber keinen constanten Factor ermitteln lassen.

Louis Kahlenberg und Oswald Schreiner. Ueber Borsäure und ihre Salze [2]). Es werden u. a. die Verbindungen der Borate mit *mehrwerthigen Alkoholen* (Mannit, Erythrit, Glycerin, Glycol) auf das Molekulargewicht mittelst der Gefriermethode, sowie auf die elektrische Leitfähigkeit untersucht, und die bei wechselnden Boraxmengen in wässrigen Lösungen sich abspielenden Reactionen klargestellt.

F. Framm. Ueber die Zersetzung von Monosacchariden durch Alkalien [3]). Die bei der Moore'schen Probe durch Einwirkung von Alkalien auf Lösungen der Kohlehydrate entstehende Gelb- bis Braunfärbung hängt in Bezug auf Intensität von der Temperatur und der Menge des Alkalis ab; je höher die Temperatur und die Concentration des Alkalis, um so stärker ist die Färbung und Zersetzung des Zuckers. Während das Licht ohne Einfluſs ist, wird die Gelbfärbung vermieden, wenn der alkalischen Zuckerlösung fortwährend Luftsauerstoff zugeführt wird, vorausgesetzt, daſs die Temperatur nicht über 45° steigt; hierbei entstehen bei der *d-Glucose* als Zersetzungsproducte Ameisensäure und Aldehyd, bei der *Galactose* Ameisensäure, bei *d-Fructose* nur Ameisensäure, während die *Arabinose* sich wie d-Glucose verhielt; in keinem Fall konnte in dem Reactionsproduct Milchsäure nachgewiesen werden.

---

[1]) Chem. Soc. J. 69, 145—154. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 547—568. — [3]) Chem. Centr. 1896, II, 824—825.

Karl Stiepel. Die Inversion von Zuckerlösungen mittelst schwefliger Säure [1]). 10- bis 50proc. reine Zuckerlösungen wurden bei 30 bis 80° der Einwirkung von schwefliger Säure ausgesetzt und die Invertzuckermenge ermittelt; es ergab sich, dafs die Inversion durch Schwefligsäure nach dem Guldberg-Waage'schen Gesetz in Analogie mit allen anderen Säuren verläuft; in unreinen, Salze enthaltenden Zuckerlösungen ist bei niederen Temperaturen der Verlauf ein ganz analoger.

J. Bougault. Action du chlorure de Soufre sur la pentaérythrite [2]). Die Einwirkung von S_2Cl_2 auf Pentaerythrit, $C_5H_8(OH)_4$, liefert 1. den *Ester:* $SO_3{=}(CH_2)_2{=}C{=}C{-}(CH_2)_2{=}SO_3$, welcher neutral reagirt und bei 153 bis 154° schmilzt, 2. den Ester: $(CH_2OH)_2{=}C{=}C{=}(CH_2Cl)_2$, der bei 65° schmilzt, im Vacuum zwischen 150 bis 155° destillirt und klinorhombisch krystallisirt.

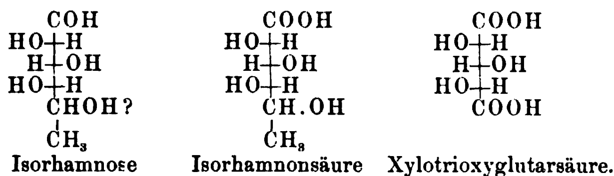
Berthelot et G. André. Recherches sur l'arabinose [3]). Die Einwirkung von Wasser und Säuren auf Arabinose, $COH.(CHOH)_3.CH_2OH$, wird studirt; bei 100° der Destillation unterworfen, ergab eine verdünnte Arabinoselösung keine Spur von Furfurol, dagegen erhielt man beim Erhitzen auf 200° ca. 30 Proc. Furfurol; mit ansteigenden Mengen wässriger Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 100° erhitzt, erhielt man kein oder nur spurenhaft Furfurol und gegen 50 Proc. Humussubstanz; wurde im Wasserstoffstrom bei Gegenwart von verdünnten Säuren (Phosphorsäure) aus dem Oelbad destillirt, so resultirte Furfurol und Kohlensäure.

Emil Fischer. Krystallisirte wasserfreie Rhamnose [4]). Zur Berichtigung der Angaben Tanret's (s. o. Ref.) wird mitgetheilt, dafs der Verfasser schon früher die wasserfreie Rhamnose (γ-Rhamnose Tanret's) isolirt, den Schmelzpunkt beim schnellen Erhitzen bei 122 bis 126° und die spec. Drehung $[\alpha]_D = + 31{,}5°$ ermittelt hat. Vergl. dazu Tanret [5]).

Emil Fischer und Heinrich Herborn. Ueber Isorhamnose [6]). Rhamnose wurde durch Oxydation mit Bromwasser in Rhamnonsäure, bezw. Rhamnolacton übergeführt und dieses durch Erhitzen mit Pyridin in die Isorhamnonsäure umgelagert; letztere wurde gereinigt durch das bei 167° (corr.) schmelzende Brucinsalz. Der Schmelzpunkt des Isorhamnolactons, $C_6H_{10}O_5$, ist unscharf (152 bis 154° corr.), in Wasser ist seine spec. Drehung $[\alpha]_D^{20} = -62{,}02°$, welche nach 24 Stunden auf den constanten

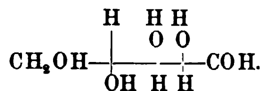
[1]) Chem. Centr. **67**, II, 890—891, 1022. — [2]) Compt. rend. **123**, 187—189. — [3]) Daselbst, S. 625—631. — [4]) Ber. **29**, 324—325. — [5]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 546—547. — [6]) Ber. **29**, 1961—1967.

Endwerth $[\alpha]_D = -5{,}21^0$ gesunken ist; das Phenylhydrazid, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, hat den Schmelzpunkt 148 bis 152°. Durch Oxydation mit Salpetersäure geht die Isorhamnonsäure über in Xylotrioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, Schmelzpunkt 152°, inactiv; die Reduction des Isorhamnolactons führte zur Isorhamnose, einem süfs schmeckenden Syrup, der in wässriger Lösung die spec. Drehung $[\alpha]_D > -30^0$ besitzt; das Osazon ist identisch mit dem Rhamnosazon, das Isorhamnoseäthylmercaptal, $C_6H_{12}O_4(SC_2H_5)_2$, schmilzt bei 97 bis 98° (corr.). Die Constitution der Körper ist die folgende:



Isorhamnose Isorhamnonsäure Xylotrioxyglutarsäure.

Emil Fischer und Otto Bromberg. Ueber eine neue Pentonsäure und Pentose[1]). Xylonsäure wird durch Erhitzen mit Pyridin in die isomere Lyxonsäure umgewandelt, deren Lacton durch Behandeln mit Essigäther rein gewonnen wird; das *Lyxonsäurelacton*, $C_5H_8O_5$, schmilzt bei 114 bis 115° (corr.), besitzt in Wasser die constante spec. Drehung $[\alpha]_D^{20} = +82{,}4^0$ und liefert ein bei 174 bis 176° (corr.) schmelzendes Brucinsalz, sowie das bei 164 bis 165° (corr.) schmelzende Phenylhydrazid, $C_5H_9O_5.N_2H_2C_6H_5$. Beim Kochen mit Pyridin wandelt es sich um in Xylonsäure; wird Lyxonsäurelacton reducirt, so giebt es die syrupöse *Lyxose*, welche linksdrehend und deren Osazon identisch mit Xylosazon ist; sie läfst sich in Schleimsäure überführen und besitzt die Constitutionsformel



G. Bertrand. Observations sur quelques nouveaux dérivés de la série des pentoses: l'acide lixonique et la lixite[2]). Unabhängig wird auf dem gleichen Wege wie oben die Lyxonsäure erhalten, das Phenylhydrazid, $C_5H_9O_5.N_2H_2C_6H_5 + 2H_2O$, schmilzt gegen 142°, das wasserfreie dagegen bei 148 bis 149°.

Emil Fischer und Otto Bromberg. Notiz über die Lyxonsäure[3]). In Anlafs der Angabe Bertrand's über den Krystallwassergehalt des Phenylhydrazids der Lyxonsäure wird bestätigt,

[1]) Ber. 29, 581—585. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 592—594. — [3]) Ber. 29, 2068.

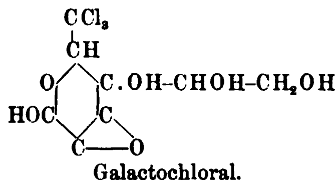
dafs die Analyse des lufttrockenen Salzes 2 Mol. Krystallwasser ergab.

H. Kiliani und J. Schäfer. Ueber Quercit [1]). Behufs Prüfung der Quercitformel, $CH_2<{CHOH.CHOH \atop CHOH.CHOH}>CHOH$, wurde der Zucker mit Kaliumpermanganat oxydirt, da man bei der vorliegenden Formel Malonsäure erhalten mufste, und thatsächlich konnte aus den Oxydationsproducten Malonsäure isolirt werden, daneben entstand Oxalsäure, Kohlensäure u. a. Dagegen ergab der Oxydationsversuch mit Brom kein einheitliches und eindeutiges Material.

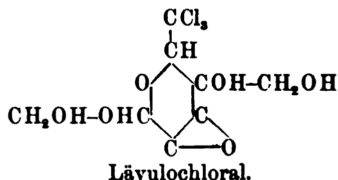
E. Winterstein. Ueber das Oxim des salzsauren Glucosamins [2]). Aus freiem Hydroxylamin und salzsaurem Glucosamin wurde das bei 166° schmelzende Chlorhydrat des Oxims $C_6H_{15}O_5N_2Cl$ erhalten.

J. Meunier. Sur le dichloralglucose et sur le monochloralglucosane [3]). Aus Glucose und Chloralhydrat wird unter Anwendung von concentrirter Schwefelsäure erhalten: 1. die bekannte Chloralose vom Schmelzpunkt 185 bis 187°, 2. Dichloralglucose. $C_6H_{10}O_4(OC_2Cl_3)_2$, Schmelzpunkt ca. 225°, und 3. Monochloralglucosan, $C_6H_9O_4(OC_2Cl_3)$, Schmelzpunkt ca. 225°.

Hanriot. Sur les chloraloses [4]). Die Galactose liefert beim Erhitzen mit Chloral auf 100° in Gegenwart einer kleinen Menge Salzsäure das *β-Galactochloral*, $C_8H_{11}Cl_3O_6$, vom Schmelzpunkt 202°, während in den Mutterlaugen vermuthlich das α-Isomere bleibt; mit Acetylchlorid erhält man das bei 125° schmelzende *Tetracetylderivat*, Benzoylchlorid liefert *Tribenzoylgalactochloral*, $C_8H_8Cl_3O_6(C_7H_6O)_3$, vom Schmelzpunkt 141°, während Kaliumpermanganat eine *Galactochloralsäure*, $C_7H_7Cl_3O_6$, vom Schmelzpunkt 307°, identisch mit der aus Arabinochloral erhaltenen, giebt. *Bromal* giebt analoge, nur weniger stabile und nicht so leicht fafsbare Derivate: *Arabibromal*, $C_7H_9Br_3O_5$ (aus Arabinose), schmilzt bei 210°. *Lävulochloral*, $C_8H_{11}Cl_3O_6$, aus Lävulose, besitzt den Schmelzpunkt 228°. Die Constitution ist die folgende:



Galactochloral.



Lävulochloral.

[1]) Ber. 29, 1762—1766. — [2]) Daselbst, S. 1392—1393. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 15, 631—633. — [4]) Compt. rend. 122, 1127—1129.

Cornelius O'Sullivan and Arthur L. Stern. The Identity of Dextrose from Different Sources, with Special Reference to the Cuprice Reducing Power [1]). Sorgfältig gereinigte Proben von Dextrose, die gewonnen war 1. aus Rohrzucker unbekannter Herkunft, 2. aus Rohrzucker vom Zuckerrohr, 3. aus Rohrzucker von der Zuckerrübe, 4. aus Maisstärke, und 5. aus Lactose, zeigten sämmtlich dieselbe spec. Drehung $[\alpha]_D = + 52{,}4$ bis $52{,}7^0$ und dieselbe Reductionsconstante der Fehling'schen Lösung gegenüber.

W. Alberda van Ekenstein. Sur la mannose cristallisée [2]). Durch Zersetzung des reinen Mannosephenylhydrazons mit Benzaldehyd und Lösen des Syrups in einem Gemisch von Aether und Methylalkohol wurde zum ersten Mal die *Mannose*, $C_6H_{12}O_6$, krystallinisch erhalten; ihr Schmelzpunkt liegt bei 132^0, in wässriger Lösung zeigt sie Multirotation, indem der Anfangswerth $[\alpha]_D = - 13{,}6^0$ nach sechs Stunden auf $[\alpha]_D = + 14{,}25^0$ gestiegen war, sie wurde krystallographisch gemessen. Desgleichen wurden optische und krystallographische Messungen an dem Fischer'schen α-Methylmannosid durchgeführt.

Emil Fischer und Leo Beensch. Ueber die beiden optisch isomeren Methylmannoside [3]). Die Darstellung der Mannoside geschah durch äufserst verdünnte methylalkoholische Salzsäure. Das *Methyl-d-Mannosid*, $C_6H_{11}O_6.CH_3$, schmilzt bei 193 bis 194^0 (corr.), sein spec. Gewicht $d^7/_4 = 1{,}473$, $[\alpha]_D^{20} = + 79{,}2^0$ in Wasser, 100 Thle. H_2O lösen (bei 15^0) 30,7 g; *Methyl-l-Mannosid* zeigt denselben Schmelzpunkt, dieselbe spec. Drehung ($[\alpha]_D = - 79{,}4^0$) und dieselbe Krystallform wie der d-Antipode. Die wässrige inactive Lösung, welche gleiche Quantitäten der optischen Antipoden enthält, lieferte bei Temperaturen *unter* 8^0 beim Krystallisiren im Vacuum die beiden Isomeren in *getrennten* Krystallen, bei Temperaturen *über* 15^0 aber die in ihrer Form ganz verschiedenen Krystalle des *racemischen* Methylmannosids, und dasselbe schmilzt bei 166,5 bis $167{,}5^0$ (corr.), $d^7/_4 = 1{,}443$.

G. Bertrand. Préparation biochimique du sorbose [4]). Es wird gezeigt, dafs im Vogelbeersaft die Sorbose, $CH_2OH.(CHOH).CO.CH_2OH$, nicht präexistirt, sondern aus dem Sorbit durch eine besondere Mikrobe, vermuthlich Bacterium xylinum Brown, entsteht, welche durch eine kleine röthliche Fliege dem gährenden Saft zugetragen wird; einmal im Besitz dieses Ferments kann man aus jeder sorbithaltigen Lösung leicht die Sorbose erhalten.

---

[1]) Chem. Soc. J. **69**, 1691—1696. — [2]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **15**, 221—224. — [3]) Ber. **29**, 2927—2931. — [4]) Compt. rend. **122**, 900—903.

W. Henneberg und B. Tollens. Ueber die Dimethylen-Gluconsäure[1]). Gluconsäure, frei oder in Form ihres Calciumsalzes, wurde mit Formaldehyd und Salzsäure behandelt und ergab nach der Gleichung $C_6H_{12}O_7 + 2CH_2O = C_8H_{12}O_7 + 2H_2O$ die *Dimethylengluconsäure*, $C_8H_{12}O_7$, in glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 220°; die Säure ist rechtsdrehend: $[\alpha]_D = + 40,7$ bis 41,1° in Wasser und liefert gut krystallisirende *Salze:* $C_8H_{11}O_7Na + 1^1/_2 H_2O$; $C_8H_{11}O_7K + H_2O$; $C_8H_{11}O_7NH_4 + 2H_2O$; $(C_8H_{11}O_7)_2Mg + 6H_2O$; $(C_8H_{11}O_7)_2Ca + 4H_2O$; $(C_8H_{11}O_7)_2Sr + 7H_2O$; $(C_8H_{11}O_7)_2Ba + 4H_2O$; $(C_8H_{11}O_7)_2Cu + 2H_2O$; $(C_8H_{11}O_7)_2Zn + 3H_2O$; $(C_8H_{11}O_7)_2Pb + 3H_2O$. Es gelang nicht, den Aethylester der Dimethylengluconsäure zu gewinnen.

W. Henneberg und B. Tollens. Ueber die Monomethylen-Zuckersäure[2]). Die *Methylen-Zuckersäure*, $C_6H_8(CH_2)O_8$ (oder auch $C_6H_6(CH_2)_2O_8 + H_2O$), wurde aus zuckersaurem Calcium, Formaldehyd und Salzsäure gewonnen; sie schmilzt lufttrocken bei 144 bis 146°, getrocknet bei 176 bis 178° und ihre spec. Drehung in Wasser ist $[\alpha]_D = + 117,5$ bis 119,5°. Es wurden dargestellt die folgenden *Salze:* $C_7H_8O_8.Na_2 + 2^1/_2 H_2O$; $C_7H_8O_8.K_2 + H_2O$; $C_7H_8.(NH_4)_2 + H_2O$; $C_7H_8O_8.Mg + H_2O$ (?); $C_7H_8O_8.Ca + 4H_2O$; $C_7H_8O_8.Sr + 4H_2O$; $C_7H_8O_8.Ba + 4H_2O$; $C_7H_8O_8.Cu + CuO + 2H_2O$; $C_7H_8O_3.Zn + 3H_2O$; $C_7H_8O_8.Pb$; der *Aethylester*, $C_7H_9O_8.C_2H_5$, in langen Nadeln, Schmelzpunkt 192 bis 194°.

H. Ost. Ueber die Isomaltose[3]). Eine neue bequeme Darstellungsweise der Fischer'schen synthetischen Isomaltose liefert die Einwirkung von 33 procentiger Schwefelsäure auf Glucose (und Maltose), wobei rund 30 Proc. der bisher nur als Syrup erhaltenen, schwach süfsschmeckenden, mit Bierhefe nicht vergährbaren *Isomaltose* entsteht; ihre muthmafsliche spec. Drehung $[\alpha]_D = + 70°$, ihr reines Osazon, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, krystallisirt in hell citronengelben Warzen, schmilzt bei 130 bis 145° und dreht in absolutem Alkohol bei Auerlicht $[\alpha] = - 20°$.

E. Prior. Ueber ein drittes Diastase-Achroodextrin und die Isomaltose[4]). Aus dem durch unvollständige Verzuckerung von Kartoffelstärke mit Grünmalz erhaltenen Reactionsproduct wurde — nach Vergährung der gebildeten Zucker — Achroodextrin III mit der annähernden spec. Drehung = 173° erhalten; wird dasselbe mit ca. 20 Proc. chemisch reiner Maltose gemischt, so erhält man neben essigsaurem Phenylhydrazin das sogenannte Iso-

---

[1]) Ann. Chem. **292**, 31—39. — [2]) Daselbst, S. 40—53. — [3]) Chemikerzeit. **20**, 761—762. — [4]) Chem. Centr. **67**, II, 86.

maltosazon vom Schmelzpunkt 150 bis 152° und in der bekannten Krystallform, aber keine Spur Maltosazon; Verfasser hält daher die Isomaltose der Hauptsache nach für ein Gemenge von Achroodextrin III und Maltose.

C. J. Lintner. Ueber die Einwirkung von Alkalilauge auf die Phenylosazone von Di- und Polysacchariden [1]). Glucosazon wird von Natronlauge beim Kochen nicht angegriffen, dagegen lieferten die Osazone der Maltose, Galactose, Melibiose und eines Achroodextrins unter Sprengung der Molekel *Glyoxalosazon*, $C_{14}H_{14}N_4$; dasselbe krystallisirt je nach den Bedingungen entweder in blafsgelben, atlasglänzenden Blättchen oder in tiefgelb gefärbten Prismen, welche beim Schmelzen und Umkrystallisiren partiell in einander übergehen und verschiedene Schmelzpunkte zu besitzen scheinen, dagegen geben beide Formen dasselbe gelbroth krystallisirende Chlorhydrat. Dieselben zwei Formen treten auch auf bei der Darstellung des Osazons aus Glyoxal oder Trichlormilchsäure; auch aus den Oxydationsproducten der Stärke (mit Kaliumpermanganat) läfst sich Glyoxalosazon abscheiden.

F. Mann und B. Tollens. Ueber die Bildung von Furfurol und Kohlensäure aus Glucuronsäure [2]). Das aus Euxanthinsäure (Schmelzpunkt 161 bis 162°) gewonnene Glucuronsäureanhydrid, $C_6H_8O_6$, besafs den Schmelzpunkt 170 bis 175° und in Wasser die Drehung $[\alpha]_D = + 18,2$ bis 18,3°; bei der Destillation mit Salzsäure gab es 15,23 bis 17,23 Proc. Furfurol und 26,31 bis 26,71 Proc. Kohlensäure; auch Derivate der Glucuronsäure (Euxanthinsäure, Urochloralsäure, Urobutyl-chloralsaures Kalium) wurden auf Furfurol auf die angedeutete Art untersucht und gaben der in ihnen enthaltenen Glucuronsäuremenge entsprechende Furfurolmengen.

W. Alberda van Ekenstein, W. P. Jorissen und L. Th. Reicher. Die Rotationsänderung beim Uebergang von Lactonen in die correspondirenden Säuren [3]). Die Messungen ergaben folgendes Bild für die *molekulare Drehung* $[M]_D = \frac{[\alpha]_D \cdot M}{1000}$:

	als Ion	als Lacton
Ribonsäure	+ 0,2°	— 3,0°
d-Gluconsäure	+ 1,3 bis 1,8°	+ 11 bis + 12,1°
d-Mannonsäure	+ 2,0°	— 9,5 bis 9,8°
Saccharinsäure	— 1,1°	+ 15,3 bis 15,1°
Iso-Saccharinsäure . . .	— 1,1°	+ 10,2°
d-Zuckersäure	+ 2,6°	+ 7,3 bis + 8,0°

[1]) Chemikerzeit. 20, 763. — [2]) Ann. Chem. 290, 155—158. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 383—394.

	als Ion	als Lacton
Mannozuckersäure . . .	+ 0,2°	+ 35,1 bis + 35,6° (Doppellacton)
α-Rhamnohexonsäure .	+ 1,3°	+ 16,1 bis 16,5°
α-Glucoheptonsäure . .	+ 1,6°	— 10,9 bis 11,5°
d- und l-Gulonsäure . .	± 2,7°	± 9,9°.

Edv. Hjelt. Ueber die Geschwindigkeit der Lactonbildung bei einigen Säuren der Zuckergruppe [1]). Es wurden l-Gulonsäure, l-Mannonsäure, l-Arabonsäure, α-Glucoheptonsäure, sowie Schleimsäure und Zuckersäure untersucht. Der Unterschied in dem zeitlichen Verlauf der Reaction erwies sich bei Mannon-, Gulon- und Glucoheptonsäure nicht grofs; die Gluconsäure dagegen zeigte nur geringe Neigung zur Lactonbildung, auch bei der Arabonsäure ist dieselbe gering, während die Schleimsäure sich leichter lactonisirt, als die Zuckersäure.

B. Tollens. Ueber den Nachweis der Pentosen mittelst der Phloroglucin-Salzsäure-Absatzmethode [2]). Es wird die ausführliche Mittheilung über die vom Verfasser ausgearbeitete Methode des Nachweises der Pentosen (Arabinose oder Xylose) gemacht, ferner werden die Resultate der Prüfung der Methoden mit verschiedenen Zuckerarten, sowie die Anwendung der dabei gewonnenen Reactionen auf einige Producte der Natur mitgetheilt.

Grimbert. Ueber die Gährung der Xylose [3]). Als Gährungsproducte der Xylose unter dem Einflufs des Pneumobacillus von Friedländer wurden die folgenden gefunden, bezogen auf 100 g des Zuckers:

	Xylose.	Für die *Arabinose* war ermittelt worden:
Aethylalkohol . .	6,93	0,0
Essigsäure . . .	13,40	36,13
l-Milchsäure . .	Spur	49,93
Bernsteinsäure .	19,86	0,0

Tanret. Ueber die Einwirkung von Aspergillus niger auf Zucker [4]). Aus Glycerin, Arabinose, Isodulcit, Pinit, Quebrachit, den Inositen, Glucose und Lävulose vermag der Aspergillus niger Stärke zu bereiten.

O. Emmerling. Ueber einen neuen aus Glycerin Buttersäure erzeugenden Bacillus [5]). Ein neuer vom Verfasser durch Eintragen von Kuhexcrementen in Glycerin erhaltener Bacillus: Bacillus boocopricus, erzeugt aus *Traubenzucker* Aethylalkohol, Rechtsmilchsäure und Spuren von Bernsteinsäure, aus *Milchzucker* ebenfalls Alkohol, Rechtsmilchsäure und mehr Bernsteinsäure; Rohr-

---

[1]) Ber. 29, 1861—1863. — [2]) Daselbst, S. 1202—1209. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 15, 340. — [4]) Daselbst, S. 1239. — [5]) Ber. 29, 2726—2727.

zucker, Stärke, Amygdalin spaltende Enzyme bildet der Bacillus nicht.

Albert R. Leeds. Bacteria in Milk Sugar[1]). Alle aus Drogengeschäften bezogenen Milchzuckerproben enthalten ein Ferment, das Milchsäure erzeugte; dagegen erwies sich Kahlbaum'sche krystallisirte Lactose als steril.

George Defren. The Determination of Reducing Sugars in Terms of Cupric Oxide[2]). Behandelt die vorgeschriebene Methode in Anwendung auf Glucose, Maltose und Lactose.

H. Elion. Notices sur le dosage gravimétrique des sucres et de la maltose en particulier, au moyen de la liqueur de Fehling[3]).

H. W. Wiley. On the Estimation of Levulose in Honeys and other Substances[4]). Es werden Polarisationsapparate zum Arbeiten bei niedrigen, sowie bei hohen Temperaturen, desgleichen die Principien der Berechnung beschrieben.

H. W. Wiley and E. E. Ewell. Determination of Lactose in Milks by Double Dilution and Polarization[5]).

J. Weisberg. Sur la solubilité du sulfite des chaux dans l'eau pure et dans les liquides sucrés[6]). Es wird nachgewiesen, dafs das Calciumsulfit in einer zuckerhaltigen Flüssigkeit viel löslicher ist, als in reinem Wasser.

G. Tarulli. Sull' applicazione dell' elettrolisi dei sali di rame nell' analisi quantitativa degli zuccheri[7]). Es wurde unterworfen 1. eine vorher titrirte Fehling'sche Lösung nach der Filtration des Kupferoxyduls der Elektrolyse, — aus der Differenz im Kupfergehalt kann auf die Menge des reducirenden Zuckers geschlossen werden; 2. das durch den Zucker reducirte Kupferoxydul nach der Oxydation mit Salpetersäure und Auflösen in Schwefelsäure ebenfalls der Elektrolyse, — aus der Menge des abgeschiedenen Zuckers kann auf die Menge des reducirenden Zuckers geschlossen werden, schliefslich wird 3. durch die Summe beider Kupfermengen die Güte des Verfahrens 1) und 2) controlirt.

G. Tarulli ed E. Mameli Cubeddu. Ricerche sul potere riduttore di alcuni zuccheri con il processo elettrolitico[8]). Mit Hülfe des obigen Verfahrens wird das Reductionsvermögen von

---

[1]) Americ. Chem. Soc. J. **18**, 687—688. — [2]) Daselbst, S. 749—766. — [3]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **15**, 116—122. — [4]) Americ. Chem. Soc. J. **18**, 81—90, 189. — [5]) Daselbst, S. 428—433. — [6]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 1247—1250. — [7]) Gazz. chim. ital. **26**, II, 485—494. — [8]) Daselbst, S. 495—502.

Dextrose, Lactose, Galactose und Maltose ermittelt und mit den Soxhlet'schen Werthen verglichen, wobei sich im Allgemeinen eine genügende Uebereinstimmung ergab.

H. Ritthausen. Ueber Convicin[1]). Das aus Saubohnen und Wicken gewonnene Convicin, $C_{10}H_{15}N_3O_8 . H_2O$, ist wahrscheinlich ein Glycosid, das sich in Alloxantin und einen rechtsdrehenden Zucker spaltet.

H. Ritthausen. Vicin, ein Glycosid[2]). Es wird gezeigt, dafs das aus Saubohnen gewonnene Vicin ein Glycosid ist, das bei der hydrolytischen Spaltung wahrscheinlisch Glucose und Galactose liefert.

H. Ritthausen. Ueber Galactit aus den Samen der gelben Lupine[3]). Aus gelben Lupinen wurde ein schön krystallisirender Körper, $C_9H_{18}O_7$ (Krystallsystem: rhombisch-hemiëdrisch), erhalten, der Fehling'sche Lösung nicht reducirt, bei 140 bis 142° schmilzt, geschmacklos und optisch inactiv ist; bei der hydrolytischen Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure wurde an 50 Proc. des Galactits ein Zucker erhalten, der bei 160 bis 164° schmolz, Fehling'sche Lösung reducirte, die spec. Drehung $[\alpha]_D = +81,67^{\circ}$ aufwies und dessen Phenylosazon bei 186° schmolz — es war *Galactose.*

Edm. O. von Lippmann. Ueber stickstoffhaltige Bestandtheile aus Rübensäften[4]). Es wurden neben andern die folgenden Körper identificirt: Xanthin, Guanin, Hypoxanthin, Adenin, Carnin, Arginin, Guanidin, Allantoïn, Hydantoïn, Vernin, $C_{16}H_{20}N_8O_3 + 3 H_2O$, und *Vicin*, $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$.

Em. Bourquelot. Sur la présence, dans le Monotropa Hypopithys, d'un glucoside de l'éther methylsalicylique et sur le ferment hydrolysant de ce glycide[5]). Das Glycosid wurde bisher nicht krystallinisch erhalten, es besitzt Linksdrehung, liefert bei der Hydrolyse Salicylsäuremethylester und scheint identisch zu sein mit dem Gaultherin.

H. Kiliani. Ueber Digitoxin[6]). Die Identität des nach Schmiedeberg dargestellten α-Digitoxins mit dem vom Verfasser aus Digitalisblättern gewonnenen β-Digitoxin wird nachgewiesen; die Formel desselben ist wahrscheinlich $C_{31}H_{50}O_{11}$ und es stellt ein *Glycosid* dar, welches mit verdünnter alkoholischer Salzsäure sich spaltet 1. in *Digitoxigenin*, $C_{22}H_{32}O_4$, Schmelzpunkt 230°,

[1]) Ber. 29, 894—896; 2106—2107. — [2]) Daselbst, S. 2108—2109. — [3]) Daselbst, S. 896—899. — [4]) Daselbst, S. 2645—2654. — [5]) Compt. rend. 122, 1002—1004. — [6]) Arch. Pharm. 234, 481—489.

welches unlöslich ist in Alkalicarbonat, aber beim Erhitzen mit wässriger Kalilauge ein alkalisch reagirendes Salz, $C_{22}H_{31}O_4K$, liefert; Phenylhydrazin, salzsaures Semicarbazid und Hydroxylamin reagiren nicht bei gewöhnlicher Temperatur auf Digitoxigenin; 2. in den Zucker *Digitoxose*, $C_6H_{12}O_4$ (oder $C_9H_{18}O_6$), Schmelzpunkt 101°; dieselbe liefert kein krystallisirbares Phenylhydrazon oder Osazon, während Brom und Blausäure leicht reagiren; die spec. Drehung des Zuckers ist $[\alpha]_D = + 46°$. — Im Digitalissamen wurde kein Digitoxin, wohl aber Digitoxigenin gefunden.

Gadamer. Die Chemie des schwarzen und weifsen Senfes[1]). Es wurden isolirt: Myronsaures Kalium = *Sinigrin*, $C\begin{matrix} \diagup OSO_3K \\ -S-C_6H_{11}O_5 \\ \diagdown N.C_3H_5 \end{matrix} + H_2O$, schmilzt bei 126 bis 127°, ist linksdrehend und zerfällt durch Myrosin in Senföl, Kaliumbisulfat und Zucker; *Sinalbin*, $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 3H_2O$, ein Glycosid vom Schmelzpunkt 83 bis 84°; *Sinapin*, ein Ester des Cholins und der Sinapinsäure; *Sinapinsäure*, $C_{11}H_{12}O_5$, gelbliche Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 191 bis 192°, giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat Pyrogallol und ist in ihrer Constitution noch nicht aufgeklärt.

L. Lindet. Dosage de l'amidon dans les graines de céréales[2]). Die zerstofsenen Getreidekörner werden einer Behandlung von Salzsäure und Pepsin unter Erwärmen auf 40 bis 50° unterworfen, die Masse wird in einem Seidenbeutel mit Wasser ausgelaugt und dieses stärkehaltige Wasser mit Formaldehyd und Quecksilberchlorid versetzt, die Stärke gesammelt und auf einem gewogenen Filter ermittelt.

Geo. W. Rolfe and Geo. Defren. An Analytical Investigation of the Hydrolysis of Starch by Acids[3]). Es wurde der Gang der Hydrolyse für die verschiedenen Säuren bei verschiedener Concentration und verschiedene Temperaturen ermittelt; es ergab sich, dafs die Constanten denselben Verlauf zeigen, wie sie Ostwald für die Rohrzuckerinversion erwiesen hatte; die Constanten nehmen mit steigender Temperatur und mit steigender Concentration der Säuren zu.

Hanow. Ueber die Fortschritte in der Stärke-Industrie[4]).

C. F. Cross, E. J. Bevan und Claud Smith. Die Constitution der Cellulosen der Cerealien[5]). Durch Behandlung der

[1]) Chem. Centr. 1896, II, 922. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1163—1164. — [3]) Americ. Chem. Soc. J. 18, 869—900. — [4]) Chemikerzeit. 20, 944—947. — [5]) Ber. 29, 1457—1461; Chem. Soc. J. 69, 804—818; Americ. Chem. Soc. J. 18, 8—21.

Rohcellulose vom Stroh der Cerealien mit Säuren läfst sich eine Aufspaltung in zwei Gruppen vollführen: a) in eine Cellulose (unlöslich) von normalen Eigenschaften, und b) in die „Furfuroïde“ in Lösung, welche eine Reihe von Uebergängen von den Hexosen zu den Pentosen darstellen; dem fraglichen Furfuroïd wird die Formel eines Pentosemonoformals, $C_5H_8O_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$, zugeschrieben, welche durch die Ergebnisse der Oxydation mit Salpetersäure, durch die Darstellung eines bei 146 bis 153° schmelzenden Pentosazons, $C_5H_8O_3(N_2HC_6H_5)_2$, durch Furfurolbestimmung u. a. gestützt wird.

H. N. Warren. Tetranitrocellulose: a new explosive[1]).

Terpene und Campher.

Literatur.

Fr. Heusler. Die Terpene. (Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn 1896 [XII + 183 Seiten]). Eine vorzügliche und erschöpfende Monographie über Terpene und Campher; es werden abgehandelt: Die Kohlenwasserstoffe C_5H_8, $C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{18}$, $C_{10}H_{20}$, daran anschliefsend die sauerstoffhaltigen mit $C_{10}H_{16}$ verwandten Verbindungen — die eigentlichen Campher u. a. —, dann die Terpenbasen; alsdann werden die aliphatischen Terpene und Campher, sowie die Sesquiterpene und Polyterpene beschrieben. Den Beschlufs des Werkes macht eine von Gildemeister zusammengestellte tabellarische Uebersicht über die bisher (d. h. bis October 1895) bekannt gewordenen Bestandtheile der ätherischen Oele, in welcher von 221 Naturölen die botanische Abstammung, sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften mitgetheilt werden.

Bericht von Schimmel u. Co., Leipzig. April und October 1896. Der Werth und Inhalt dieser Schimmel'schen Berichte ist allgemein zu bekannt und anerkannt, so dafs hier nur der blofse Hinweis auf diese Fundgruben genügen möge.

Ossian Aschan. Ueber Laurolen, einen Kohlenwasserstoff der Camphergruppe[2]). Reine wasserfreie Camphansäure wurde der trocknen Destillation unterworfen und lieferte *Laurolen*, C_8H_{14} (aus Lauronolsäure, $C_8H_{13}COOH$, abgeleitet gedacht): Siedepunkt 119° (uncorr.), $d^{18,6}/_{4^0} = 0{,}80187$, $[\alpha]_j = -23{,}0^0$, von campher-

[1]) Chem. News 74, 239. — [2]) Ann. Chem. 290, 185—194.

artigem Geruch, enthält bei Ringbildung eine Aethylenbindung; es wurde die Einwirkung von Salpeterschwefelsäure und Kaliumferricyanid studirt, ergab aber keine faſsbaren Producte, während Kaliumpermanganatlösung den Kohlenwasserstoff zu Essigsäure oxydirte; daneben entstand noch eine Oxysäure und Oxalsäure.

Adolf Bayer[1]). Ueber Caron und Pinen.

Ferd. Tiemann[2]). Zur Terpen- und Campherfrage.

Adolf Baeyer[3]). Ueber α-Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$. Entsteht aus Pinen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat; Siedepunkt 180 bis 187° bei 14 mm Druck, Schmelzpunkt 103 bis 105°, einbasisch und optisch inactiv. Sie liefert bei der Oxydation mit Brom in Natronlauge die *Pinsäure*, $C_9H_{14}O_4$, vom Schmelzpunkt 101 bis 102,5°, zweibasisch und in wässriger Lösung inactiv; dieselbe Säure entsteht auch bei der Oxydation der Pinonsäure mit Salpetersäure. Die Pinsäure läſst sich in Oxypinsäure, $C_9H_{14}O_5$, überführen, Schmelzpunkt 193 bis 194°, während die α-Pinonsäure durch Schwefelsäure umgelagert wird in das isomere Lacton $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmelzpunkt 63 bis 65°.

Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler[4]). Ueber Pinonsäure. Verfasser hatten früher (1895) dargethan, daſs Pinen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Temperaturen von 0 bis 5° in eine zähflüssige, bei 186 bis 188° (15 mm Druck) siedende Säure, Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, übergeht, die optisch rechtsdrehend war und von alkalischer Bromlösung nicht alsbald angegriffen wurde; es wird nun gezeigt, daſs dasselbe Ausgangsmaterial die von Baeyer erhaltene feste Säure liefert, sobald die Oxydation bei etwas höherer Temperatur (25 bis 40°) vorgenommen wird; die feste Säure schmolz bei 103 bis 105°, zeigte denselben Siedepunkt wie die flüssige, 186 bis 188° bei 15 mm Druck, und drehte im geschmolzenen Zustande im 1 dcm-Rohr 2° nach rechts, während die Drehung der flüssigen Säure im 1 dcm-Rohr bis über + 13° gesteigert werden konnte. Eine linksdrehende flüssige Pinonsäure wurde durch trockne Destillation der α-Dioxydihydrocampholensäure (durch Atomverschiebung) erhalten, sie zeigte denselben Siedepunkt wie die beiden anderen Säuren und drehte im 1 dcm-Rohr ca. 21° nach links; sowohl diese l-Pinonsäure als auch die flüssig bleibende stärker nach rechts drehende d-Pinonsäure unterscheiden sich von der krystallisirbaren schwach rechtsdrehenden α-Pinonsäure dadurch, daſs sie von alkalischer Bromlösung weit

---

[1]) Ber. 29, 3—26. — [2]) Daselbst, S. 119—131, sowie 843. — [3]) Daselbst, S. 326—329, sowie 23. — [4]) Daselbst, S. 529—544.

langsamer, von Oxydationsmitteln dagegen leichter und weitgehender zersetzt werden; es bleibt demnach unentschieden, ob die krystallisirte Pinonsäure ein stereochemisches Individuum oder die racemische, etwas verunreinigte Pinonsäure ist. Es wurden auch die Semicarbazone, sowie die Oxime sämmtlicher drei Säuren dargestellt. Die Umwandlung in das bei 63 bis 65° schmelzende Methoäthylheptanonolid erleiden alle drei Säuren, wenn man sie der Behandlung mit Mineralsäuren unterwirft.

Georg Wagner und Georg Ertschikowsky. Zur Oxydation des Pinens[1]). Bei gelinder Oxydation des französischen Terpentinöls mit einprocentiger Permanganatlösung entsteht die bei 128 bis 129° schmelzende Pinononsäure, $C_9H_{14}O_3$, sowie die Baeyer'sche α-Pinonsäure; diese Thatsachen werden mit Rücksicht auf die von Wagner aufgestellte Pinenformel discutirt.

Georg Wagner und Alexander Ginzberg. Zur Constitution des Pinens[2]). Es wurden die Producte der Einwirkung einprocentiger unterchloriger (und unterbromiger) Säure auf Pinen untersucht, um die Constitutionsfrage des Pinens zu lösen.

Ferd. Tiemann. Bemerkungen zur Pinenfrage[3]). Den beiden Mittheilungen Wagner's werden des Verfassers Arbeiten und Forschungsergebnisse entgegengestellt.

Ferd. Tiemann und F. W. Semmler. Ueber Pinen[4]). Discussion der bisherigen Forschungsergebnisse über die Constitution des Pinens.

Adolf Baeyer. Ueber α-Pinonsäure[5]), Pinoylameisensäure[6]). Letztere Säure ist in Aetherlösung schwach rechtsdrehend[7]).

Victor Villiger. Ueber die Nopinsäure[8]).

Adolf Baeyer. Ueber das Pinen[9]). An die theoretischen Auseinandersetzungen über die Wagner'sche Pinenformel schliefst der Verfasser neues experimentelles Material. Es wird gezeigt, dafs die sowohl aus inactivem, als auch activem Pinen erhältliche krystallinische α-Pinonsäure optisch inactiv ist, das gleiche Verhalten zeigt ihr Oxim; dagegen gab die nach dem Auskrystallisiren der α-Pinonsäure zurückbleibende syrupförmige Mutterlauge nach der Verarbeitung auf Pinoylameisensäure ein öliges Destillat, das in zwei Oxime zerlegt wurde: *β-Pinonsäureoxim*, $C_{10}H_{17}NO_3$, Schmelzpunkt 128°, identisch mit dem Tiemann-Semmler'schen Oxim vom Schmelzpunkt 125° und in Aetherlösung rechtsdrehend;

[1]) Ber. 29, 881—885. — [2]) Daselbst, S. 886—890. — [3]) Daselbst, S. 890—892. — [4]) Daselbst, S. 3027—3034. — [5]) Daselbst, S. 1907—1911. — [6]) Daselbst, S. 1911—1922. — [7]) Daselbst, S. 2786, Anm. 2. — [8]) Daselbst, S. 1923—1929. — [9]) Daselbst, S. 2775—2796.

γ-Pinonsäureoxim, $C_{10}H_{17}NO_3$, Schmelzpunkt 190 bis 191°, in Methylalkohol linksdrehend, kann wegen seiner ganz verschiedenen Eigenschaften nicht der optische Antipode des β-Oxims sein. Daneben wurde noch Pinarin, $C_{10}H_{14}O_3$, Schmelzpunkt 66 bis 68°, erhalten.

W. A. Tilden. The action of bromine on pinene with reference to the question of its constitution [1]).

Henry E. Armstrong. Note on ketopinic acid, a product of the oxidation of the solid hydrochloride prepared from pinene [2]). Mittelst Salpetersäure wurde aus activem Chlorhydrat die neue Ketopinsäure, $C_{10}H_{14}O_3$, erhalten, Schmelzpunkt 234° (uncorr.), optisch inactiv.

Arthur Lapworth and Frederic Stanley Kipping. Derivates of Camphene-sulfonic acids [3]). Neben den 1893 erhaltenen zwei isomeren Körpern, dem d-Camphersulfosäurechlorid und i-Camphersulfosäurechlorid, die bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Campher und Umwandlung der Reactionsmasse mittelst Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Sulfosäurechloride entstanden, bilden sich nun noch zwei isomere optisch *inactive* Sulfosäurechloride, $C_{10}H_{14}Cl.SO_2Cl$, welche α- und β-Chlorcamphensulfosäurechlorid genannt werden. Das *α-Chlorcamphensulfosäurechlorid* ist dimorph; aus Aceton, Aethylacetat, Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther oder *kaltem* Methylalkohol, krystallisirt die trikline Form, Schmelzpunkt 83 bis 84°; aus *heissem* Methylalkohol dagegen krystallisirt die rhombische, bei 87 bis 88° schmelzende Modification, welche auch beim Abkühlen der geschmolzenen triklinen Form entsteht; beide Formen wurden krystallographisch genau studirt. *α-Chlorcamphensulfosäureamid*, $C_{10}H_{14}Cl.SO_2NH_2$, schmilzt bei 135° und scheint ebenfalls dimorph zu sein, da diese Form beim Schmelzen und Erstarren nunmehr bei 161 bis 162° wieder schmolz; das *Anilid* schmolz bei 234°. Die *α-Chlorcamphensulfosäure* zeigt wasserfrei den Schmelzpunkt 264 bis 265° (unter Zersetzung). Beim Destilliren des α-Chlorcamphensulfosäurechlorids entweicht Schwefligsäure und es entsteht α-Dichlorcamphen, $C_{10}H_{14}Cl_2$, Schmelzpunkt 72 bis 73°. *β-Chlorcamphensulfosäurechlorid*, $C_{10}H_{14}Cl.SO_2Cl$, scheint nicht dimorph zu sein, trotzdem krystallisirt es in zweierlei verschiedenem Habitus vom Schmelzpunkt 83 bis 84°; das β-Amid schmilzt bei 156 bis 157°, das Anilid hat den Schmelzpunkt 103 bis 105°. Die

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1009—1014, vergl. auch Chem. News 74, 94—95. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 1397—1402. — [3]) Daselbst, S. 1546—1566.

β-Chlorcamphensulfosäure, $C_{10}H_{14}Cl.SO_3H$, schmilzt wasserfrei bei 78 bis 79° und liefert beim Eindampfen mit Salzsäure eine *isomere* Substanz, *β-Chlorcamphensulfolacton*, $C_{10}H_{15}Cl.SO_2O$, Schmelzpunkt 183,5 bis 184,5°, es ist beständig gegen Anilin, alkoholisches Ammoniak u. a.

J. E. Marsh and J. A. Gardner. Researches on the Terpenes, VI. Products of the Oxidation of Camphene; Camphoic acid and its Derivates [1]). Schon 1891 hatten Verfasser bei der Oxydation des Camphens mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) die dreibasische Camphensäure, $C_{10}H_{14}O_6$, erhalten, deren Schmelzpunkt zu 184 bis 185° angegeben wurde. Die Wiederaufnahme der Versuche zeigte, dafs die Säure bei 206° schmilzt; mit Acetylchlorid gab sie die Anhydrosäure, $C_{10}H_{12}O_5$, beim Destilliren die *cis-Pyrocamphensäure* vom Schmelzpunkt 209°, die mit Acetylchlorid das Anhydrid (Schmelzpunkt 178°), mit Phosphorpentachlorid das Pyrocamphensäurechlorid, $C_{10}H_{12}O_2Cl_2$, liefert; beim Kochen des Letzteren mit Wasser resultirt die *meso-Pyrocamphensäure* vom Schmelzpunkt 160 bis 170°, welche durch die Behandlung mit Acetylchlorid zerlegt werden kann in das Anhydrid der cis-Säure und in die beständigere *trans-Pyrocamphensäure* vom Schmelzpunkt 190 bis 191°. Es werden noch weitere Derivate beschrieben und schliefslich theoretische Betrachtungen über die sphärischen Formeln dieser Säuren, wie des Camphens, Camphers und der Camphersäure angestellt.

E. Jünger und A. Klages. Ueber Halogenderivate des Camphens und Hydrocamphens [2]). Nach den zur Zeit herrschenden Anschauungen über die Constitution des Camphens sind zwei stellungsisomere Hydrochloride desselben möglich, von welchen sich wiederum je zwei Raumisomere ableiten. Die zur Prüfung dieser Postulate angestellten Versuche mit Bornylchlorid und Camphenhydrochlorid lieferten in beiden Fällen dasselbe Isobornylacetat, sowie dasselbe Bromcamphen. Dazu

A. Reychler. Ueber Camphenbromid [3]).

A. Reychler. Ueber die Einwirkung von Trichloressigsäure auf Terpene [4]). Die Einwirkung von Trichloressigsäure auf Carven lieferte $C_{10}H_{16}.2(CCl_3.COOH)$, Schmelzpunkt 104°, in Chloroform inactiv; Pinen gab beim nachherigen Verseifen mit alkoholischem

[1]) Chem. Soc. J. **69**, 74—90. — [2]) Ber. **29**, 544—547. — [3]) Daselbst, S. 900—901; Bull. soc. chim. [3] 15, 529—530. — [4]) Ber. **29**, 695—697; Bull. soc. chim. [3] 15, 366—376, 969—970.

Kali linksdrehendes Borneol, während Camphen einen Ester des Isoborneols lieferte.

A. Reychler. Ueber Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat[1]). Die Darstellung der im Titel genannten Producte wird beschrieben.

A. Reychler. Sur le chlorure de géranyle[2]).

Ph. Barbier et L. Bouveault. Sur les composés isolémoniques (isogéraniques); preparation et constitution de l'ionone[3]).

W. O. Richtmann und Edward Kremers. Menthennitrosochlorid und einige Derivate desselben[4]). Aus Menthol wurde durch Dehydratisirung mittelst wasserfreien Kupfersulfats und sauren Kaliumsulfats Menthen dargestellt, dessen Siedepunkte und specifische Drehung von Fraction zu Fraction wechselten. Die höchste Rechtsdrehung $[\alpha]_D = + 30,17^0$ entsprach einer Probe mit $d = 0,8118$ und Siedepunkt 167,5 bis 168°. Das aus den verschiedenen Fractionen gewonnene Menthennitrochlorid zeigte wechselnden Schmelzpunkt und verschiedene Drehung; die höchste specifische Rechtsdrehung $[\alpha]_D = + 31,234^0$ zeigte eine Fraction mit dem Schmelzpunkt 110 bis 111°, das inactive Nitrosochlorid schmolz in verschiedenen Fractionen von 112,5 bis 113°, bis 118 bis 119°, die höchste Linksdrehung betrug $[\alpha]_D = - 2,45^0$, Schmelzpunkt 121 bis 122°. Es scheint daher sowohl das Menthen selbst, als auch das aus ihm bereitete Nitrosochlorid ein Gemisch zu sein, letzteres zerfällt in eine d-, eine l- und eine i-Form. Sämmtliche drei Formen geben mit Benzylamin ein inactives Nitrolbenzylamin vom Schmelzpunkt 105,5, bezw. 106,5°. Aus den activen Nitrosochloriden wurde linksdrehendes Nitrosomenthen gewonnen, $[\alpha]_D = - 10,23^0$ und Schmelzpunkt 67 bis 67,5°, wobei der höheren Rechtsdrehung des Nitrosochlorids die höhere Linksdrehung des Nitrosomenthens entsprach; aus inactivem Nitrosochlorid liefs sich ein inactives Nitrosomenthen vom Schmelzpunkt 65 bis 67° isoliren. Das active Nitrosomenthen wurde ins Keton $C_{10}H_{16}O$ übergeführt, Siedepunkt 206 bis 208°, $d = 0,9160$, $[\alpha]_D = - 1,318$, während das i-Nitrosomenthen ein sonst gleiches, aber schwach rechtsdrehendes ($[\alpha]_D = + 0,43^0$) Keton lieferte. Von dem Keton wurde das Hydrosulfid, $C_{10}H_{16}O . 2 H_2S$, und das Phenylhydrazon, $C_{10}H_{16} : NNHC_6H_5$ (Schmelzpunkt 73,5 bis 74°), dargestellt; schliefslich wurden Versuche zur Reduction des Ketons mit ungünstigen Resultaten angestellt.

---

[1]) Ber. **29**, 697—699, 1845—1846. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 364—366. — [3]) Daselbst, S. 1002—1008. — [4]) Americ. Chem. J. **18**, 762—779.

E. Jünger und A. Klages[1]). Ueber den Abbau des Menthols.

Eugen Oehler[2]). Menthon und Tetrahydrocarvon.

E. Beckmann und H. Eickelberg[3]). Zur Kenntnifs der Menthone, Ueberführung in Thymol. Rechts- und Links-Menthon geben beim Bromiren *Dibrommenthon*, $C_{10}H_{16}Br_2O$, Schmelzpunkt 79 bis 80°, $[\alpha]_D = + 199,4°$.

Alexander Ginzberg[4]). Ueber Sobreol (Δ-Menthen-2, 8-diol).

Alexander Ginzberg. *Zur Dehydratation des Menthan-1, 2, 8-triols*[5]).

L. Masson und A. Reychler. *Ueber Menthen und tertiäres Menthol*[6]). Aus l-Menthol wurde mittelst Phosphorpentachlorid *inactives* Menthylchlorid, daraus durch Kalihydrat *Menthen* gewonnen, dessen Siedepunkt 160 bis 166°, $d_{20} = 0,811$ und $[\alpha]_D = - 48,5°$ betrug; aus diesem l-Menthen wurde mit Hülfe von Trichloressigsäure das tertiäre Menthol von Baeyer isolirt, welches optisch inactiv war; die leichter siedenden Antheile, welche rückständiges Menthen enthalten mufsten, gaben merkwürdiger Weise starke Rechtsdrehung $[\alpha]_D = + 44,2°$.

J. Minguin. Contribution à l'étude des bornéols et de leurs éthers[7]). Rechtsborneol (α-Camphol) wird aus dem durch Hydrogenisation des Camphers erhaltenen Gemisch ($\overset{+}{\alpha}$-Camphol und $\bar{\beta}$-Isocamphol) isolirt sowohl durch Krystallisation der Acetylester, wobei ein Rechtsborneol mit $[\alpha]_D = + 37°$ resultirt, als auch durch Zerstörung des Isocampholacetats mittelst Chromsäure; $\bar{\beta}$-Isocamphol wurde nach Montgolfier's Methode gewonnen, seine Drehung betrug nie mehr als $[\alpha]_D = - 34°$, so dafs dieser Werth als die wahre specifische Drehung des Isocamphols (l-Isoborneols) angesehen werden mufs.

O. Wallach. Zur Kenntnifs der Terpene und der ätherischen Oele. 37. Abhandlung[8]). Enthält Mittheilungen I. über Oxydationsproducte des Terpineols, II. über die Ueberführung von Terpineol in Carvon auf einem neuen Wege, III. über neue Verbindungen der Pinolreihe.

Ferd. Tiemann. Ueber Campher[9]). I. Verbindungen der Campholenreihe. Aus Campheroxim wurde durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure *α-Campholennitril*, $C_{10}H_{15}N$, als farbloses

---

[1]) Ber. **29**, 314—318. — [2]) Daselbst, S. 27—37. — [3]) Daselbst, S. 418—421. — [4]) Daselbst, S. 1195—1198. — [5]) Daselbst, S. 1198—1202. — [6]) Daselbst, S. 1843—1845; Bull. soc. chim. [3] **15**, 965—969. — [7]) Compt. rend. **123**, 1296—1298. — [8]) Ann. Chem. **291**, 342—367. — [9]) Ber. **29**, 3006—3026.

Oel gewonnen, Siedepunkt 226 bis 227°, $d_{23} = 0{,}9152$, $[\alpha]_D = + 8{,}19°$. Dieses wurde in *α-Campholenamidoxim*, $C_{10}H_{16}N_2O$, Schmelzpunkt 102°, übergeführt; durch Reduction mit Natrium in Alkohol wurde aus Campholennitril *α-Camphylamin*, $C_{10}H_{17}NH_2$, gewonnen, Siedepunkt 194 bis 196°, $[\alpha]_D = +$ ca. 6,5°. α-Campholennitril liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali *α-Campholensäureamid*, $C_{10}H_{17}NO$, Schmelzpunkt 130°, $[\alpha]_D = - 4{,}07°$ (in alkoholischer Lösung), hieraus die *α-Campholensäure*, $C_9H_{15}COOH$, Siedepunkt 256°, $[\alpha]_D = + \frac{9{,}62}{0{,}9918} = + 9{,}7°$, welche ein charakteristisches Calciumsalz giebt und beim Erhitzen über dem Siedepunkt in Campholen und Kohlensäure zerfällt, — dieses Campholen, C_9H_{16}, ist identisch mit dem aus β-Campholensäure erhältlichen Kohlenwasserstoff. Der Aethylester der α-Campholensäure ist ein bei 222 bis 224° siedendes Oel mit $[\alpha]_D =$ ca. $+ 10°$. Der Abbau der α-Campholensäure mittelst Kaliumpermanganat führte zu *α-Dioxydihydrocampholensäure*, $C_{10}H_{18}O_4$, Schmelzpunkt 144°, $[\alpha]_D = + 58{,}3°$; daneben entsteht *l-Pinonsäure*, $C_{10}H_{16}O_3$, welche rein und direct gewonnen wird durch trockene Destillation der α-Dioxydihydrocampholensäure, Siedepunkt der l-Pinonsäure 178 bis 180° bei 12 Proc., tetragonale Krystalle vom Schmelzpunkt 98 bis 99°, $[\alpha]_D = - 21{,}4°$; ihr *Oxim*, $C_{10}H_{16}O_2.NOH$, schmolz bei 147°, ihr *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}O_2N.NHCONH_2$, schmolz bei 232°. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die l-Pinonsäure ebenso wie die inactive, aber etwas langsamer, in Methoäthylheptanonolid umgewandelt, nur scheint dieses im vorliegenden Fall optisch activ zu sein. Durch Oxydation mit Chromsäure wird die α-Dioxydihydrocampholensäure übergeführt in *Isoketocamphersäure*, $C_{10}H_{16}O_5$, Schmelzpunkt 128 bis 129°, optisch *inactiv;* ihr Oxim, $C_{10}H_{16}O_4{:}NOH$, schmilzt bei 185 bis 186°, ihr *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}O_4{:}N.NHCONH_2$, zeigt den Schmelzpunkt 187°. Bei weiterer Oxydation geht sie über in *Isocamphoronsäure*, $C_9H_{14}O_6$, Schmelzpunkt 166 bis 167°, die einen syrupösen Aethylester, $C_9H_{11}O_3(OC_2H_5)_3$, bildet und mit Acetylchlorid in eine unbeständige Anhydrosäure übergeführt werden kann. Zum Schlufs werden noch Constitutionsbetrachtungen in Bezug auf die Isocamphoronsäure angestellt, sowie Abbauversuche der l-Pinonsäure zu Isoketocamphersäure einerseits und Isocamphoronsäure andererseits mitgetheilt.

J. Bredt et M. de Rosenberg. Synthèse partielle du camphre [1]). Ausgehend von der Haller'schen Hydroxycampho-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 135—142.

carbonsäure (Homocamphersäure) vom Schmelzpunkt 234°, welche als eine Adipinsäure der Camphergruppe betrachtet wird, wurde das Calciumsalz, $C_{11}H_{16}O_4Ca + 7H_2O$, dargestellt und der trockenen Destillation unterworfen; wie nach den Wislicenus'-schen Versuchen am adipinsauren Calcium die Bildung des Oxopentamethylenringes stattfindet, so geschieht es auch hier: es bildet sich der *synthetische Campher*, $C_{10}H_{16}O$, Schmelzpunkt 175°, dessen Oxim (Schmelzpunkt 119°) im Schmelzpunkt identisch war mit dem Oxim des natürlichen Camphers; der synthetische Campher besafs in Alkohol Rechtsdrehung: $c = 6{,}0$, $[\alpha]_D = +42{,}3°$.

A. Haller. Synthèse partielle du camphre [1]). In Anlafs der obigen Mittheilung von Bredt und Rosenberg bestätigt der Verfasser, dafs diese Thatsache schon seit 1887 Eigenthum der Wissenschaft sei; unter Anführung seiner damals gemachten Auslassungen erweist er, dafs bei der trockenen Destillation des Bleisalzes der Hydroxycamphocarbonsäure ein synthetischer Campher, $C_{10}H_{16}O$, vom Schmelzpunkt 177° und $[\alpha]_D = +42{,}11°$ entsteht.

A. Haller. Sur la transformation de l'acide camphorique droit en camphre droit; synthèse partielle du camphre [2]). In Analogie mit dem von Wislicenus am Phtalid durchgeführten Procefs wurde Campholid (Schmelzpunkt 210°) mit Cyankalium erhitzt und daraus mittelst Schwefelsäure die Cyancampholsäure, $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CN}{COOH}$, gewonnen, diese Säure ist identisch mit der aus Cyancampher gewonnenen Cyancampholsäure: beide haben den Schmelzpunkt 164,5° und $[\alpha]_D = +64{,}7°$; beim Erhitzen mit wässeriger Kalilauge entsteht eine Säure vom Schmelzpunkt 234° und $[\alpha]_D = +60{,}4°$, welche identisch ist mit der Homocamphersäure, $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.COOH}{COOH}$, aus Cyancampher (Schmelzpunkt 234 bis 235°, $[\alpha]_D = +60{,}4°$). Durch trockene Destillation des Bleisalzes dieser Säure wurde ein *Sublimat* erhalten, dessen Schmelzpunkt 177° und $[\alpha]_D = +42{,}49°$ betrug, während parallel natürlicher Campher den Schmelzpunkt 175,5° und $[\alpha]_D = +42{,}49°$ aufwies; demnach ist der von der Camphersäure gewonnene Campher identisch mit dem natürlichen und der Ring des Camphers ist nicht verändert worden beim Uebergang in Camphersäure, Campholid, Cyancampholsäure und Homocamphersäure.

Ernst Beckmann. Untersuchungen in der Campherreihe.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 324—327. — [2]) Compt. rend. **122**, 446—449.

Ueber Campherpinakon[1]). *Campherpinakon*, $C_{20}H_{34}O_2$, wurde bei der Behandlung von Campher mit Natrium in ätherischer Lösung gewonnen, Schmelzpunkt 157 bis 158°, Krystallform (ausführlich ermittelt von Fock) rhombisch, Molekulargewicht nach der Siedemethode normal, spec. Drehung in Benzol $[\alpha]_D = -26{,}13$ bis $27{,}03^{\circ}$; Phosphoroxychlorid, Acetylchlorid oder Salzsäure lieferten *Chlorpinakonan*, $C_{20}H_{31}Cl$, Schmelzpunkt 75°, $[\alpha]_D = +44{,}17$ bis 46,5°; Bromwasserstoff giebt *Brompinakonan*, $C_{20}H_{31}Br$, vom Schmelzpunkt 103°. Aus Methylalkohol und Chlorpinakonan entsteht der *α-Methyläther*, $C_{20}H_{31}OCH_3$, Schmelzpunkt 98°, $[\alpha]_D = -78{,}33$ bis 81,8° (in Benzol), während bei vorsichtigem Arbeiten in Aether-Methylalkohollösung aus dem Pinakonchlorid durch Natriummethylat der stereoisomere *β-Methyläther*, $C_{20}H_{31}OCH_3$, erhalten wird, Schmelzpunkt 67°, $[\alpha]_D = -133{,}5^{\circ}$ (in Benzol); die *β*-Form als die labile wandelt sich beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure leicht um in die stabile *α*-Form, dagegen gehen beide Modificationen rückwärts über in das Pinakonchlorid bei der Behandlung mit Acetylchlorid oder Salzsäure. In analoger Weise erhältlich sind die stabile *α*-Form des Aethyläthers, $C_{20}H_{31}OC_2H_5$, Schmelzpunkt 58°, und die labile *β*-Form des Aethyläthers, $C_{20}H_{31}OC_2H_5$, Schmelzpunkt 73°, welche die gleichen Uebergänge wie oben zeigen. *Pinakonenhydrochlorid* und *-bromid* gaben bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd oder Silbercarbonat den Hydroxylkörper $C_{20}H_{31}OH$ vom Schmelzpunkt 120°, *Pinakonanol*, dessen Urethan — *Phenylcarbaminsäurepinakonylester*, $C_6H_5NH.COOC_{20}H_{31}$ — bei 161° schmilzt, während Eisessig die Hydroxylverbindung in das *Acetderivat*, $C_{20}H_{31}O(COCH_3)$, überführt; von diesem existirt 1. die stabile *α*-Form, Schmelzpunkt 74°, 2. die labile *β*-Form, Schmelzpunkt 109°, welche durch Erhitzen mit Eisessig in die stabile *α*-Form sich umwandelt. Wird Chlorpinakonan mit Wasser auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht *Pinakonen*, $C_{20}H_{30}$, Schmelzpunkt 55 bis 56°; die gleiche Salzsäureabspaltung bewirkte Benzylamin, Anilin; umgekehrt kann Pinakonen durch Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffaddition in Chlor-, bezw. Brompinakonan übergeführt werden, während durch Brom das *Dibrompinakonan*, $C_{20}H_{30}Br_2$, vom Schmelzpunkt 157° gebildet wird, — aus diesem kann durch Zinkstaub das Pinakonen regenerirt werden. Jodwasserstoff wirkt auf Pinakon ein unter Bildung von *Pinakonan*, $C_{20}H_{32}$, welches kein Halogenwasserstoff und Brom anlagert. — Für Pinakonen und *α*-Aethan-

[1]) Ann. Chem. 292, 1—30.

oxypinakonan wurden auch die Refractionswerthe ermittelt. — Linkscampher liefert den optischen Antipoden des Campherpinakons, das *Linkscampher-Pinakon*, welches in Benzol $[\alpha]_D = + 26{,}52^0$ besitzt, sonst aber mit dem vorher beschriebenen genau übereinstimmt. Der Schlufs der Arbeit ist Theoretischem gewidmet, wobei für die beiden Modificationen des Methan- und Aethanoxycampherpinakons die Möglichkeit der *Stereo-* oder *Structur*-isomerie discutirt wird.

Arthur Lapworth and Frederick Stanley Kipping. Isomeric π-Bromo-α-nitrocamphors [1]). α-π-Dibrom-α-Nitrocampher, $C_8H_{13}Br<^{CBr.NO_2}_{CO}$ (Schmelzpunkt 54°), wird in Methylalkohol unter Zusatz von wässrigem Kali übergeführt in *π-Brom-α-nitrocampher*, $C_{10}H_{14}BrNO_3$, derselbe ist *trimorph*: 1. opake Platten, Schmelzpunkt 126°; 2. tetragonale Pyramiden, Schmelzpunkt 108°, die geschmolzene und erstarrte Masse schmilzt zuweilen bei 126°; 3. orthorhombische Krystalle, Schmelzpunkt 142°, wenn geschmolzen und wieder erstarrt, ist der Schmelzpunkt 126°. Die genaue krystallographische Untersuchung der Form 2. und 3. wird mitgetheilt; der Körper ist rechtsdrehend in Chloroform ($c = 6{,}92$, $t = 18^0$), $[\alpha]_D = + 33{,}0^0$ und hat stark saure Eigenschaften — es wurden zahlreiche Salze dargestellt und analysirt, bei der Reduction mit Zinkstaub in Essigsäure entsteht vermuthlich der Schiff'sche Amidocampher, während die Reduction mit Natriumamalgam zu *π-Brom-α-amidocampher*, $C_{10}H_{14}BrO.NH_2$, führt: Schmelzpunkt 159°, sein Oxalat schmilzt bei 200 bis 201°, das Chlorhydrat bei 220°, das Chlorplatinat bei 220°, das Acetylderivat bei 167 bis 168°. Wirkt man mit starker Salzsäure unter Erwärmen auf den π-Brom-α-nitrocampher ein, so entsteht ein Isomeres, *π-Brom-α-isonitrocampher*, $C_{10}H_{14}BrNO_3$, Schmelzpunkt 134 bis 136°, bezw. 137 bis 138°, rechtsdrehend in Chloroform ($c = 7{,}08$, $t = 18^0$) : $[\alpha]_D = + 52{,}7^0$; wie sein Isomeres, ist die Verbindung eine starke Säure, deren Salze analysirt wurden und wie jenes, wird sie durch verdünnte Salpetersäure in dasselbe Product übergeführt, d. h. in die π-Bromcamphersäure (Schmelzpunkt 215 bis 217°). Durch Natriumamalgam entsteht eine *neue Base*, $C_{10}H_{14}OBr.NH_2$, deren Chorhydrat bei 238 bis 239°, deren Chlorplatinat bei 220 bis 230° schmilzt. — Anfangs betrachteten die Verfasser die Isomerie als eine trans-cis [2]); nach genauer

[1]) Chem. Soc. J. 69, 304—322. — [2]) Vergl. auch Armstrong, Chem. Soc. J. 69, 60.

Discussion der Umstände kommen sie jetzt zu der Annahme, dafs die Beziehung zwischen den zwei π-Brom-α-nitrocamphern vermuthlich analog derjenigen ist, die zwischen dem α-Nitrocampher und Camphonitrophenol Cazeneuve's existirt.

Martin Onslow Forster. Studies of the Terpenes and Allied Compounds. New Derivates from α-Dibromcamphor[1]). Ausgehend vom α-Dibromcampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$ (Schmelzpunkt 61°), wird eine Schaar neuer Derivate erhalten; bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure entsteht *Dibromcampholid*, $C_{10}H_{14}Br_2O_2$, Schmelzpunkt 152°, rechtsdrehend in Chloroform, $c = 4{,}11$, $t = 11°$, $[\alpha]_D = +64{,}5°$, in Benzol $c =$ wie oben, $t = 15°$, $[\alpha]_D = +69{,}8°$. Durch alkoholisches Kali entsteht aus diesem Campholid ein *Lacton*, $C_{10}H_{14}O_3$, Schmelzpunkt 174°, in Chloroform $c = 4{,}73$, $t = 15°$, $[\alpha]_D = -117{,}3$, — dieses läfst sich bromiren und liefert $C_{10}H_{13}BrO$, Schmelzpunkt 196 bis 197°. Sowohl das Lacton, als auch das Dibromcampholid geben beim Kochen mit Baryumhydroxyd oder Natronlauge die *Säure* $C_{10}H_{16}O_4$, Schmelzpunkt 203°. Durch partielle Reduction mit Zinkstaub gelangt man vom Dibromcampholid zur *Bromcamphorensäure*, $C_{10}H_{15}BrO_2$, Schmelzpunkt 159°, rechtsdrehend, in Chloroform $c = 4{,}02$ bis 3,0, $t =$ 11 bis 14°, $[\alpha]_D = +144{,}1$ bis 144,3°, in Benzol $c = 3{,}14$, $t = 15°$, $[\alpha]_D = +161{,}3°$. Die Salze dieser Säure werden beschrieben. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Sodalösung geht die Bromcamphorensäure über in die *Säure* $C_{10}H_{16}O_6$, Schmelzpunkt 184°, während concentrirte Schwefelsäure sie in *α-Monobromcampholid*, $C_{10}H_{15}BrO_2$, überführt, Schmelzpunkt 93 bis 94°, in Chloroform ($c = 3{,}82$, $t = 21°$) $[\alpha]_D = +10{,}9°$. Mittelst Natriumamalgam erhält man aus Bromcamphorensäure die *Camphorensäure*, $C_{10}H_{16}O_2$, Schmelzpunkt 161°, in Chloroform ($c = 4{,}74$, $t = 18°$) $[\alpha]_D = +179{,}4°$; das *Anhydrid* dieser Säure, $C_{20}H_{30}O_3$, schmilzt bei 84 bis 85°. Während die Bromirung von Bromcamphorensäure Dibromcampholid liefert, wird die Camphorensäure in ein isomeres Bromlacton, *β-Monobromcampholid*, $C_{10}H_{15}BrO_2$, übergeführt, Schmelzpunkt 62°, in Chloroform ($c = 4{,}72$, $t = 15°$) $[\alpha]_D = \pm 0°$, ($c = 2{,}8$, $t = 15°$) $[\alpha]_D = +3{,}5°$; in Benzol, $c = 3{,}52$ bis 5,48, $t = 16°$, $[\alpha]_D = -21{,}2$ bis $-21{,}0°$. — Beim Versetzen der Camphorensäure mit concentrirter Schwefelsäure entsteht das *Campholid*, $C_{10}H_{16}O_2$, Schmelzpunkt 176 bis 177°, in Chloroform ($c = 4{,}0$, $t = 17°$) $[\alpha]_D = +27{,}4°$.

Dieses Campholid wandelt sich als ein Lacton um in die

[1]) Chem. Soc. J. 69, 36—60.

Säure $C_{10}H_{18}O_3$, Schmelzpunkt 179°. Zum Schlufs werden theoretische Betrachtungen über die Structur dieser Körper angestellt, während im Eingang die Rolle der Lösungsmittel und der Lactonbildung auf die Gröfse der specifischen Drehung illustrirt wird.

A. Haller. Sur la campholide, produit de réduction de l'anhydride camphorique [1]). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung entsteht aus Camphersäureanhydrid das *Campholid*, $C_8H_{14}<{CH_2 \atop CO}>O$, Schmelzpunkt 211° (corr.), dessen Lösungen optisch *inactiv* sind.

A. Haller. Ueber isomere Campholide [2]). Die Existenz zweier Serien von Campheraminsäuren, Campheranilsäuren, sauren Camphersäureestern läfst auch die Existenz zweier isomerer Campholide voraussehen:



Das α-Derivat ist schon früher von Haller beschrieben worden, es schmilzt bei 210 bis 212° und ist — im Gegensatz zu der früheren Angabe — schwach rechtsdrehend, $[\alpha]_D = -5{,}61°$. Ein isomeres Campholid ist das oben von Forster beschriebene, indessen kann es wegen seiner Entstehung und seiner Formel nicht das gesuchte Isomere darstellen; um dieses zu erhalten, wurden Reductionsversuche mit Camphorylchlorid (aus trockener Camphersäure und Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstofflösung erhalten) angestellt, wobei indessen nur Camphersäureanhydrid und Campher- und Isocamphersäure resultirten.

A. Haller et Minguin. Sur le mononitrile camphorique, son anhydride et son anilide [3]). In der Mittheilung findet sich nachstehende Zusammenstellung, die nach den Versuchsergebnissen von Oddo und Leonardi, sowie der Verfasser sich ergiebt: Isonitrosocampher, $C_8H_{14}<{C=NOH \atop | \atop CO}$ (erhalten aus Natriumcampher und Amylnitrit), Schmelzpunkt 152°, $[\alpha]_D = +196{,}86°$; Isonitrosocampher (aus Camphocarbonsäure), Schmelzpunkt 152 bis 153°, $[\alpha]_D = +199{,}50°$; Anhydrid daraus (mit Acetylchlorid), $C_{20}H_{28}N_2O_3$, Schmelzpunkt 175 bis 176° (bezw. 172 bis 173°), $[\alpha]_D = +54{,}79°$; Säure (Camphersäuremononitril) $C_{10}H_{15}NO_2$ (mit Acetylchlorid),

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 7—8; Compt. rend. 122, 293—297. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 984—985. — [3]) Compt. rend. 123, 216—220.

Schmelzpunkt 149 bis 150° (bezw. 150 bis 151°), $[\alpha]_D = +67,70°$; Cyanlauronsäure (von Hoogewerff und van Dorp), $C_8H_{14}<^{CN}_{COOH}$, Schmelzpunkt 151 bis 152°, $[\alpha]_D = +67,50°$; Anhydrid des Camphersäuremononitrils (mit Phenylisocyanat), Schmelzpunkt 175 bis 176°, $[\alpha]_D = +54,66°$.

Bei der Bromirung von *Benzal-* und *Benzylcampher* erhielten die Verfasser den gleichen Körper $C_{17}H_{21}BrO$, Schmelzpunkt 82°, $[\alpha]_D = +32°$, daneben entsteht noch $C_{17}H_{20}Br_2O$, Schmelzpunkt 92°, $[\alpha]_D = +61°$.

Angelo Angeli und E. Rimini. Ueber die Wirkung der salpetrigen Säure auf Campheroxim II, III, IV und V [1]).

A. Angeli und E. Rimini. Ueber die Wirkung der salpetrigen Säure auf einige Oxime der Campherreihe [2]).

Enrico Rimini. Ueber Monoketazocamphadion [3]).

Wilhelm Kerp. Zur Kenntnifs des Campherphorons, Isophorons und des Mesityloxyds [4]).

Enrico Rimini. Nuove ricerche nel gruppo della canfora [5]). Aus Fenchonoxim, Schmelzpunkt 165°, wird mit Natriumnitrit und Salzsäure *Pernitrosofenchon*, $C_{10}H_{16}N_2O_2$, Schmelzpunkt 66 bis 67°, erhalten, das mit kaltem alkoholischem Ammoniak in *Isopernitrosofenchon*, $C_{10}H_{16}N_2O_2$, Schmelzpunkt 88°, übergeht (die Krystalle wurden ausführlich gemessen); beide liefern mit kalter concentrirter Schwefelsäure *Isofenchon*, das identisch mit *Isocampher* ist und dessen Oxim bei 106° schmilzt. — Menthonoxim lieferte mit Natriumnitrit *Pernitrosomenthon*, $C_{10}H_{18}N_2O_2$, Zersetzungspunkt im Vacuum 140°. Campheroxim, in concentrirter wässriger Natronlauge gelöst, wird durch Ferricyankaliumlösung zu einem hellblauen, festen Körper $(C_{10}H_{16}NO)_2$ vom Schmelzpunkt 100 bis 105° oxydirt, dessen zwei mögliche Formeln discutirt werden; analog kann Menthonoxim zu einem leicht blauen Oel oxydirt werden.

Fr. Mahla und Ferd. Tiemann. Ueber einige Umwandlungsproducte des Campheroxims und Fenchonoxims [6]).

Martin O. Forster. Vorläufige Mittheilung über eine neue aus Campheroxim entstehende Base [7]). — Aus Campheroxim und Methyljodid entsteht beim Erhitzen auf 170 bis 180° eine neue

---

[1]) Gazz. chim. ital. **26**, II, 29—34, 34—45, 45—54 e 517—521. — [2]) Daselbst, S. 228—230. — [3]) Daselbst, S. 290—292. — [4]) Ann. Chem. **290**, 123—152. — [5]) Gazz. chim. ital. **26**, II, 502—517. — [6]) Ber. **29**, 2807—2824. — [7]) Chem. News **74**, 104—105.

Base, $C_{12}H_{19}N$, als farbloses Oel, Siedepunkt 206 bis 207°, stark rechtsdrehend.

P. Cazeneuve. Sur la transformation des camphophénols sulfonés en orthocrésol dinitré [1]).

Arthur Lapworth. Note on the formation of Camphorquinone from α-Chloronitrocamphor [2]).

J. Minguin. Propriétés cristallographiques des benzylidène-, methyl- et ethylsalicidènes- et anisal-camphores [3]).

J. Minguin. Propriétés cristallographiques de quelques alcoylcamphres de la série aromatique [4]).

W. A. Noyes. Ueber die Camphersäure [5]).

W. A. Noyes. Camphoric Acid [6]). Versuch zur Lösung der Formel für die Camphersäure.

E. B. Harris. Derivates of Dihydro-cis-campholytic acid [7]).

L. Balbiano. Kurze Bemerkungen über die Mittheilung der Herren F. Mahla und Ferd. Tiemann: Zum Abbau der Camphersäure (erschienen 1895) [8]).

G. Oddo u. G. Leonardi. Ueber das Mononitril der Camphersäure und die Atomverschiebungen des Isonitrosocamphers [9]).

G. Blanc. Action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique [10]).

James Walker and James Henderson. Electrolysis of Potassium Allo-ethylic Camphorate [11]). Neben den früher erhaltenen Säuren — allo-campholytische und allo-camphotetische — wurden noch gewonnen: ein linksdrehender Kohlenwasserstoff C_8H_{14}, der mit Aschan's Laurolen identificirt wurde, sowie eine Ketosäure, $C_9H_{14}O_3$, vom Schmelzpunkt 228° — allo-ketodihydrocampholytische Säure. In Anlafs dieser Ergebnisse werden die Constitutionsformeln der Camphersäure kritisirt.

F. Stanley Kipping. ω-Bromocamphoric Acid [12]). Aus dem reinen ω-Bromcamphersäureanhydrid Wreden's (daher die Bezeichnung ω-) vom Schmelzpunkt 214° wurde mittelst Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,42 die neue ω-Bromcamphersäure, $C_{10}H_{15}BrO_4$, in langen, orthorhombischen Pyramiden erhalten: Schmelzpunkt 195 bis 196°; beim Kochen mit Sodalösung liefert

---

[1]) Compt. rend. **123**, 1293—1295. — [2]) Chem. Soc. J. **69**, 322—324. — [3]) Compt. rend. **122**, 1548—1550. — [4]) Daselbst **123**, 248—249. — [5]) Ber. **29**, 2326—2328. — [6]) Americ. chem. J. **18**, 685—692. — [7]) Daselbst, S. 692—694. — [8]) Gazz. chim. ital. **26** [I], 52—61. — [9]) Daselbst, S. 405—423. — [10]) Compt. rend. **123**, 749—952. — [11]) Chem. Soc. J. **69**, 748—759. — [12]) Daselbst. S. 61—66.

sie ω-Camphansäure vom Schmelzpunkt 200 bis 201°, mit Acetylchlorid wandelt sie sich zurück in das obige Anhydrid.

Frederick Stanley Kipping. Derivates of Camphoric Acid. Part. I[1]). Wird $\alpha\pi$-Dibromcampher mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,42 erhitzt, so oxydirt er sich zu π-Bromcamphersäure, $C_8H_{13}Br<^{COOH}_{COOH}$, die bei 216 bis 217° schmilzt und in absolutem Alkohol ($c = 4{,}12$, $t = 20^0$), $[\alpha]_D = +40{,}8^0$ zeigt; ihr Dimethylester, $C_8H_{13}Br(COOCH_3)_2$, schmilzt bei 114 bis 115°. Durch die Behandlung mit Acetylchlorid wird die Säure in das bei 155 bis 156° schmelzende Anhydrid übergeführt, während die Reduction mit Zinkstaub in verdünnter Essigsäure gewöhnliche d-Camphersäure vom Schmelzpunkt 185 bis 186° ergab; durch wässriges Alkali entsteht *trans-π-Camphansäure*, $\overline{O \,.\, C_8H_{13}<^{CO}}_{COOH}$, die wasserfrei bei 164 bis 165° schmilzt und in alkoholischer Lösung rechtsdrehend ist ($c = 5{,}23$, $t = 20^0$), $[\alpha]_D = +9{,}85^0$ — die Krystalle dieser Säure wurden von Pope genau gemessen, desgleichen wurde ihr chemisches Verhalten untersucht; mit Essigsäureanhydrid entsteht das trans-π-Camphansäureanhydrid, $(C_9H_{13}O_2.CO)_2O$, Schmelzpunkt ca. 230°. Das trans-π-Camphanamid, $\overline{O \,.\, C_8H_{13}<^{CO}}_{CONH_2}$, vom Schmelzpunkt 107,5 bis 108,5°, wird aus dem Dimethylester der π-Bromcamphersäure durch wässriges Ammoniak erhalten und wandelt sich beim Destilliren nicht um in ein Stereoisomeres; krystallographisch wurde es von Pope untersucht. — Sowohl die π-Bromcamphersäure als auch trans-π-Camphansäure wandeln sich beim Erhitzen mit reinem Wasser oder wässrigem Alkali in *π-Hydroxycamphersäure*, $HO.C_8H_{13}<^{COOH}_{COOH}$, um, welche bei 130 bis 131° schmilzt, in Alkohol Rechtsdrehung besitzt: $[\alpha]_D =$ ca. $+28^0$, und mit Acetylchlorid das π-Acetoxycamphersäureanhydrid, $CH_3CO.O.C_8H_{13}<^{CO}_{CO}>O$, liefert, dieses scheint dimorph zu sein, es schmilzt bei 86 bis 87°, bezw. 89 bis 90°. Die ausführliche krystallographische Untersuchung des Körpers hat Pope angestellt. Bei der Destillation der π-Hydroxycamphersäure wie der trans-π-Camphansäure entsteht das Lactonanhydrid der π-Camphansäure, $C_{20}H_{26}O_7$, Schmelzpunkt 205 bis 206°. Wird π-Bromcamphersäure mit

[1]) Chem. Soc. J. 69, 913—971.

Chinolin auf 170° erhitzt, so entsteht die *cis-π-Camphansäure*, $\overline{O.C_8H_{13}<{CO \atop COOH}}$, mit dem Schmelzpunkt 226° und einer Linksdrehung in alkoholischer Lösung ($c = 4{,}22$, $t = 20°$): $[\alpha]_D = -47{,}7°$; ihr Methylester, $C_{11}H_{16}O_4$, schmilzt bei 74,5 bis 75,5°, ihr Anhydrid, $C_{20}H_{26}O_7$, bei 164 bis 165°, bei der Behandlung mit verdünnter Soda- und Kaliumpermanganatlösung geht die cis-π-Camphansäure über in die *Hydroxy-cis-π-camphansäure*, $\overline{O.C_8H_{12}(OH)<{CO \atop COOH}}$, Schmelzpunkt 264 bis 265°, deren Acetylderivat bei 123 bis 124° schmilzt; die gut ausgebildeten Krystalle sind von Pope untersucht worden. — Wenn die trans-π-Camphansäure oder π-Hydroxycamphersäure mit Salpetersäure oxydirt wird, so geht sie über in die *trans-Camphotricarbonsäure*, $C_7H_{11}(COOH)_3$, Schmelzpunkt 195 bis 196°, specif. Drehung in Alkohol ($c = 4{,}1$, $t = 20°$) $[\alpha]_D = +37{,}2°$; ihr *Anhydrid*, $COOH.C_7H_{11}<{CO \atop CO}>O$, schmilzt bei 253 bis 254° und ist von Pope krystallographisch studirt worden, beim Destilliren geht es in das stereoisomere Anhydrid der cis-Säure über. Erwärmt man die trans-Camphotricarbonsäure mit Brom und amorphem Phosphor auf 100° und behandelt das Reactionsproduct mit Wasser, so erhält man ein β-Lacton, $C_{10}H_{12}O_6$, Schmelzpunkt 220°, das einer Hydroxycamphotricarbonsäure, $C_{10}H_{14}O_7$, entspricht und mit Hülfe von wässrigem Kali leicht in das isomere γ-Lacton, $C_{10}H_{12}O_6$, vom Schmelzpunkt 265 bis 270° umgewandelt wird. Die trans-Camphotricarbonsäure wird beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in die stereoisomere *cis-Camphotricarbonsäure*, $C_7H_{11}(COOH)_3$, übergeführt, deren wasserfreie Krystalle bei 167° schmelzen (es werden ausführliche Krystallmessungen mitgetheilt) und leicht in ihr Anhydrid, $COOH.C_7H_{11}<{CO \atop CO}>O$, übergehen; das letztere schmilzt bei 220 bis 221°. — Im Eingang seiner Arbeit discutirt der Verfasser die verschiedenen Camphersäureformeln, findet die referirten Körper und deren Uebergänge im Einklang mit Bredt's Schema und giebt in einer Tabelle den genetischen Zusammenhang der oben skizzirten Körper.

W. J. Pope. Eine Acetonverbindung der Camphersäure [1]). Dextrocamphersäure liefert beim Krystallisiren aus Aceton die Verbindung $C_{10}H_{16}O_4 + \frac{1}{2}CH_3COCH_3$; die krystallographische

---

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1696—1702.

Untersuchung der Substanz wurde durchgeführt — sie krystallisirt im rhombischen System und zeigt, trotzdem in Lösung optisch activ, kein Anzeichen von Hemiëdrie. Wird diese Acetonverbindung der Camphersäure mit dem Camphersäureanhydrid verglichen, so findet sich eine merkwürdig nahe Beziehung; obgleich in ihrer Zusammensetzung weit verschieden, so existirt zwischen ihnen eine der auffälligsten morphotropischen Beziehungen, welche es überhaupt giebt. Auch das in Lösung optisch active Camphersäureanhydrid zeigt keine Hemiëdrie, es gab keine Spur von Pyroelektricität und auch durch Aetzfiguren konnte keine Hemiëdrie nachgewiesen werden.

J. Bredt. Die Camphoronsäure [1]). Enthält eine Discussion der verschiedenen Campherformeln und ein umfangreiches experimentelles Material über die Camphoronsäure, ihre Ester und Zersetzungsproducte, sowie eine Schlufsbetrachtung über die Constitution der Camphoronsäure.

Gust. Komppa. Versuch zur synthetischen Darstellung der Camphoronsäure und ihrer Abkömmlinge [2]).

Ferd. Tiemann. Ueber die Constitution der Isocamphoronsäure [3]).

Fr. Mahla u. Ferd. Tiemann. Ueber Terpenylsäure [4]).

Fr. Mahla u. Ferd. Tiemann. Ueber die Darstellung von Terpenylsäure und Terebinsäure [5]).

A. Béhal et E. Blaise. Action de l'hypoazotide sur l'acide campholénique [6]).

Béhal et Guerbet. Oxydation der Campholensäuren mit Brom [7]).

Guerbet et Béhal. Sur la constitution de l'acide campholénique inactif [8]).

Adolf Baeyer und Bertram Prentice. Beiträge zur Geschichte des Pulegons [9]).

Adolf Baeyer und Wladimir Ipatiew. Ueber die Caronsäure [10]). Die Oxydation des Carons mit Permanganat bei Wasserbadtemperatur liefert die Caronsäure, welche in zwei stereoisomeren Formen entsteht: cis-Caronsäure, $C_7H_{10}O_4$, Schmelzpunkt 174 bis 175°, ihr Anhydrid schmilzt bei 54 bis 56°; trans-Caronsäure, $C_7H_{10}O_4$, Schmelzpunkt 212°, giebt kein Anhydrid. Beide

---

[1]) Ann. Chem. 292, 55—132. — [2]) Ber. 29, 1619—1625. — [3]) Daselbst, S. 2612—2615. — [4]) Daselbst, S. 928—935. — [5]) Daselbst, S. 2621—2622. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 15, 25—31. — [7]) Daselbst, S. 884. — [8]) Compt. rend. 122, 1493—1496. — [9]) Ber. 29, 1078—1084. — [10]) Daselbst, S. 2796—2802.

Modificationen werden durch Bromwasserstoffsäure bei 100° in Terebinsäure umgelagert.

O. Wallach. Ueber Condensationsproducte cyklischer Ketone und Synthesen innerhalb der Terpengruppe [1]).

Ph. Barbier et L. Bouveault. Sur les aldéhydes dérivées des alcools, $C_{10}H_{18}O$ [2]).

Ph. Barbier et L. Bouveault. Synthèse de la methylhepténone naturelle [3]). Durch Einwirkung von Amylendibromür auf Natriumacetylaceton wird ein mit dem natürlichen Methylheptenon identisches Product vom Siedepunkt 170 bis 172° erhalten.

Ferd. Tiemann. Ueber das bei 64° schmelzende Methoäthylheptanonolid (Homoterpenylsäuremethylketon) [4]).

Ph. Barbier et L. Bouveault. Synthèse partielle de l'acide géranique; constitution du lémonol et du lémonal [5]).

Ph. Barbier et L. Bouveault. Sur l'homolinalool et sur la constitution du licaréol et du licarhodol [6]).

Ferd. Tiemann und R. Schmidt. Ueber Homolinalool [7]). Inactives Homolinalool wird durch Condensation von Methylheptenon und Allyljodid mit Zink erhalten.

H. Erdmann und P. Huth. Zur Kenntnifs des Rhodinols oder Geraniols [8]). Durch Darstellung des Diphenylurethans, $(C_6H_5)_2N.CO.OC_{10}H_{17}$, Schmelzpunkt 84°, aus Handels-Rhodinol, -Geraniol und -Reuniol soll die Identität aller bewiesen werden und es wird für alle drei der Name Rhodinol vorgeschlagen.

J. Bertram und E. Gildemeister. Ueber Geraniol und Rhodinol [9]). Es werden sowohl die Literaturangaben von Erdmann und Huth berichtigt und ergänzt, als auch deren Ansichten widerlegt; zwischen Reuniol (Rhodinol) und Geraniol bestehen grofse Unterschiede, alle mit dem Namen „Rhodinol" bezeichneten Präparate sind unrein, während der Begriff „Geraniol" ein durchaus fester und dieser Körper physikalisch und chemisch wohl charakterisirt ist.

A. Hesse. Ueber die vermeintliche Identität von Reuniol, Rhodinol und Geraniol [10]). Betrifft gleichfalls ein Zurückweisen der irrthümlichen Ansichten von Erdmann und Huth.

---

[1]) Ber. 29, 1595—1601; S. 2955—2966. — [2]) Compt. rend. 122, 84—86. — [3]) Daselbst, S. 1423—1424. — [4]) Ber. 29, 2616—2621. — [5]) Compt. rend. 122, 393—395. — [6]) Daselbst, S. 842—844. — [7]) Ber. 29, 691—695. — [8]) J. pr. Chem. [2] 53, 42—46. — [9]) Daselbst, S. 225—237. — [10]) Daselbst, S. 238—241; vergl. auch Chem. Centr. 1896 [I], 811—812.

O. Wallach. Ueber Reuniol[1]). Es wird nachgewiesen, dafs *Reuniol*, $C_{10}H_{20}O$, Siedepunkt 114 bis 115° (13 mm), $d_{22} = 0,856$, ein neuer, von Geraniol sowohl in den Eigenschaften als auch in der Zusammensetzung verschiedener Fettalkohol ist, der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat u. a. die *β*-Methyladipinsäure vom Schmelzpunkt 86° liefert und dessen Constitution vermuthlich die folgende ist: $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.CH_2.CH{=}CH_2$.

Ph. Barbier et L. Bouveault. Extraction du rhodinol, de l'essence de pélargonium et de l'essence de roses; identité de ces dent alcools[2]). Ebenfalls im Gegensatz zu Erdmann und Huth wird nachgewiesen, dafs Rhodinol und Geraniol verschieden sind und dafs die beiden Hauptbestandtheile des Rosenöls und des französischen und algerischen Pelargoniumöls identisch und *Rhodinol* sind; dieses kann mit Hülfe seines Benzoats isolirt werden und stellt eine farblose Flüssigkeit $C_{10}H_{20}O$ dar, Siedepunkt 110° (10 mm), $d_0 = 0,8731$, $[\alpha]_D = -2,18°$.

Ph. Barbier et L. Bouveault. Constitution du rhodinol[3]). Durch Oxydation des reinen Rhodinols mit Chromsäuregemisch entsteht *Rhodinal*, Siedepunkt 90° (10 mm), und *Rhodinolsäure*, $C_{10}H_{18}O_2$, Siedepunkt 147° (10 mm), aufserdem noch *β-Methyladipinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, vom Schmelzpunkt 95°, identisch mit der aus Pulegon gewonnenen, mit Hülfe der Anilide identificirt. Es werden daraufhin zwei Formeln für Rhodinol aufgestellt.

Ph. Barbier et L. Bouveault. Sur le rhodinal et sa transformation en menthone[4]).

Ph. Barbier et L. Bouveault. Sur le citronellal et son isomérie avec le rhodinal[5]).

Ferd. Tiemann und R. Schmidt. Ueber die Verbindungen der Citronellalreihe[6]). *Citronellal*, $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{C}{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.COH$, findet sich in vielen ätherischen Oelen, so z. B. im Citronellaöl, sein Siedepunkt ist 205 bis 208°, bezw. 103 bis 105° (bei 25 mm Druck), $d_{17,5°} = 0,8538$, $[\alpha]_D = +12,5°$. *Citronellaldoxim*, $C_{10}H_{18}NOH$, siedet bei 135 bis 136° (14 mm), *Nitril* der Citronellsäure, $C_{10}H_{17}N$, hat den Siedepunkt 94° (14 mm), *Citronellsäure*, $C_{10}H_{18}O_2$, Siedepunkt 257°. Durch Reduction mit

[1]) Chem. Centr. 1896 [I], 809—810. — [2]) Compt. rend. **122**, 529—531. — [3]) Daselbst, S. 673—675. — [4]) Daselbst, S. 737—739; vergl. auch Tiemann und Schmidt, Ber. **29**, 925—926. — [5]) Compt. rend. **122**, 795—796. — [6]) Ber. **29**, 903—926.

Natriumamalgam wird Citronellal in *Citronellol*, $C_{10}H_{20}O$, übergeführt, Siedepunkt 117 bis 118° (17 mm), $d_{17,5°}$ = 8565, $[\alpha]_D$ = + 4,0°, — sein *Acetal*, $C_{12}H_{22}O_2$, siedet bei 119 bis 121° (15 mm), $d_{17,5°}$ = 0,8928, $[\alpha]_D$ = + 2,37°; Citronellylformiat siedet bei 97 bis 100° (10 mm). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt Citronellal die *d-β-Methyladipinsäure*, $HO_2C.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{CH}.CH_2.COOH$, Siedepunkt 210 bis 212° (14,5 mm), Schmelzpunkt 84,5°, $[\alpha]_D$ = ca. + 6°; die Säure ist früher schon aus Menthol, d-Pulegon, Menthon u. a. erhalten worden. — Citronellal liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150 bis 160° einen cyklischen Alkohol, *Isopulegol*, $C_{10}H_{18}O$, Siedepunkt 91° (13 mm), $d_{17,5°}$ = 0,9154, $[\alpha]_D$ = — 2,9°; derselbe geht äufserst leicht in ein Keton, *Isopulegon* über, Siedepunkt 85 bis 90° (13 mm), während das Pulegon bei 99 bis 101° (14 mm) siedet, beide sind *rechts*drehend; Isopulegon bildet *zwei* isomere *Oxime*, $C_{10}H_{17}NO$, ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges, bei 120 bis 121° schmelzendes, und das nicht flüchtige Isomere, welches bei 134° schmilzt. Semicarbazid und Isopulegon liefern das *Semicarbazon*, $C_{10}H_{16}:N.NH.CONH_2$, Schmelzpunkt 172°, scheint identisch zu sein mit dem aus Poleÿ-Pulegon erhaltenen Semicarbazon. Trotz der Uebereinstimmung vieler Eigenschaften zwischen Isopulegol und Isopulegon mit Poley-Pulegol und -Pulegon glauben die Verfasser von der Identificirung beider Reihen vor der Hand absehen zu müssen. Das Semicarbazon des Citronellal-Pulegons liefert beim Kochen mit Säuren nicht Isopulegon, wie das Pulegonsemicarbazon Pulegon regeneriren läfst, sondern ein *Keton*, $C_7H_{12}O$, cyklisches Methylhexonon, dessen Oxim, $C_7H_{13}NO$, bei 43° schmilzt. — Da Citronellol häufiger als vermuthet in ätherischen Oelen vorkommt, und zwar meist in Gemeinschaft mit Geraniol, so haben die Verfasser eine Methode ersonnen, welche eine Isolirung des Citronellols ermöglicht, dabei auf die gröfsere Beständigkeit des Citronellols gegenüber Geraniol fufsend: man wirkt auf das Alkoholgemisch mit Phosphortrichlorid in ätherischer Lösung ein. Beim nachherigen Behandeln mit verdünnter Natronlauge erhält man einerseits in Wasser unlösliches Geranylchlorid und einen Kohlenwasserstoff, andererseits die wasserlösliche chlorhaltige Citronellylphosphorigestersäure. Mit Zuhülfenahme dieses Verfahrens wurde im türkischen Rosenöl *l-Citronellol (Rhodinol)*, $C_{10}H_{20}O$, der optische Antipode des durch Reduction von Citronellal erhaltenen d-Citronellols gefunden, Siedepunkt 113 bis 114° (15 mm), d_{20} = 0,8612, $[\alpha]_D$ = — 5,03. Wenn man Rhodinol (l-Citronellol)

genau ebenso wie d-Citronellal abbaut, erhält man neben Aceton die *l-β-Methyladipinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, Schmelzpunkt 84,5°, $[\alpha]_D =$ — ca. 6°; mischt man gleiche Theile von d- und l-β-Methyladipinsäure und läfst krystallisiren, so erhält man die inactive *racemische β-Methyladipinsäure*, Schmelzpunkt 93 bis 94° und schwerer löslich als die optischen Componenten. Im *spanischen* Geraniumöl wurden beide optischen Isomeren mit Vorwalten der l-Form gefunden, desgleichen im afrikanischen Geraniumöl und in den Pelargoniumölen; oxydirt man das aus Pelargoniumölen isolirte Citronellol, so resultirt eine bei 89 bis 90° schmelzende und nur ganz schwach linksdrehende β-Methyladipinsäure, aus welcher durch Umkrystallisiren die reine *i-β-Methyladipinsäure* vom Schmelzpunkt 93 bis 94° erhalten wird.

Ferd. Tiemann und Paul Krüger. Ueber zwei sauerstoffhaltige Basen aus Citronellaldoxim [1]).

Alkaloïdgruppe.

Bibliographie.

Icilio Guareschi. Einführung in das Studium der Alkaloïde. Deutsch bearbeitet von Hermann Kunz-Krause. I. Hälfte, Berlin 1896. — Das Werk enthält: einen geschichtlichen Ueberblick, allgemeine Charakterisirung der Alkaloïdbasen, Methoden und Reagentien zum Nachweis der Alkaloïde; die Classification und Nomenclatur der Alkaloïde betrifft fünf Abschnitte: I. Basen mit offener Kette, II. Basen mit geschlossener Kette (darunter Pyridin, Pilocarpin, Atropin, Cocaïn, Coniïn, Nicotin etc.). Mitten in der Betrachtung der Basen dieser Gruppe schliefst die erste Hälfte des Werkes, welches die beste, ausführlichste und sogar die Erfahrungen des letzten Jahres berücksichtigende Monographie der Alkaloïde darstellt.

Léger. Les alcaloïdes des quinquinas [2]).

Chr. Moureau. Constitution chimique de l'Atropine, de la Cocaïne et des autres alcaloïdes des Solanées et de la feuille de Coca [3]). Enthält eine Besprechung des Tropins, der Tropeïne, des Atropins, Ecgonins und Cocaïns. Der Schwerpunkt ruht in der Entwicklung der Constitutionsformeln, leider werden aber nur die Literaturangaben älteren Datums berücksichtigt, beispiels-

---

[1]) Ber. 29, 926—928. — [2]) Vergl. die Anzeige in Bull. soc. chim. [3] 15, 983. — [3]) Les actualités chimiques, t. I, p. 141—166.

halber bezieht sich das einzige neueste Citat auf die Berliner Berichte vom Jahre 1893.

J. M. Lovén. Zur Kenntnifs des Phenäthylamins [1]. Das *Phenyläthylamin*, $C_6H_5.CH(NH_2).CH_3$, enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und ist von Kraft mit Hülfe des Tartrats vergeblich in die optischen Componenten zu spalten versucht. Die vom Verfasser wieder aufgenommenen Versuche führten jedoch zu einem positiven Resultat: aus der wässrigen Bitartratlösung des Phenyläthylamins wurden wasserhaltige, nadelförmige Krystalle, $C_6H_5CH(NH_2).CH_3.C_4H_6O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$, erhalten, die eine Base mit schwacher Rechtsdrehung lieferten, sowie dicke, prismatische Krystalle, $C_6H_5CH(NH_2).CH_3.C_4H_6O_6$, aus welchen eine in ätherischer Lösung stark linksdrehende Base isolirt wurde. Hiermit ist gezeigt worden, dafs das Phenyläthylamin mit Hülfe des Bitartrats in seine optischen Componenten zerlegt werden kann.

W. Marckwald. Ueber die optisch activen α-Pipecoline und das sogenannte Isopipecolin [2]. Eine nahezu quantitative Spaltung des i-α-Pipecolins in die beiden activen Formen wird erreicht, wenn man den beim Eindampfen von Pipecolin*rechts*bitartratlösung verbleibenden Syrup mit Hülfe von einigen Kryställchen des sauren traubensauren i-α-Pipecolins zum Krystallisiren bringt: es krystallisirt reines Bitartrat des d-Pipecolins; aus der Mutterlauge wird die Base frei gemacht und in das saure *links*weinsaure Salz übergeführt, welches seinerseits Krystalle von reinem, saurem, l-weinsaurem l-Pipecolin gab. Beide Bitartrate besitzen denselben Schmelzpunkt 65 bis 66° und haben die Zusammensetzung $C_6H_{13}N.C_4H_6O_6 + 2H_2O$, bei 40° werden sie wasserfrei und schmelzen dann bei 111 bis 112°; sie sind nach Fock enantiomorph, monoklin-hemimorph. Saures traubensaures α-Pipecolin wurde sowohl aus Traubensäure und i-α-Pipecolin, als auch aus gleichen Mengen d-Pipecolin-d-bitartrat + l-Pipecolin-l-bitartrat, sowie d-Pipecolin-l-bitartrat + l-Pipecolin-d-bitartrat dargestellt, es enthält nur 1 Mol. H_{20} : $C_6H_{13}N.C_4H_6O_6 + H_2O$, Schmelzpunkt 85°, monoklin und verschieden von den activen Componenten; d-Pipecolin-l-bitartrat und l-Pipecolin-d-bitartrat haben die Zusammensetzung $C_6H_{13}N.C_4H_6O_6 + H_2O$, Schmelzpunkt 45 bis 46°, entwässert schmelzen sie bei 126°. Die Derivate der activen Basen — die das gleiche, nur entgegengesetzte Drehungsvermögen besitzen — und der inactiven zeigen folgende Schmelzpunkte:

[1] Ber. 29, 2313—2315. — [2] Daselbst, S. 43—51.

	Schmelzpunkt der activen Salze	Schmelzpunkt des inactiven Salzes
$C_6H_{13}N.HCl$	190°	205°
$(C_6H_{13}N.HJ)_2CdJ_2$	147°	131°
$(C_6H_{13}N.)_2H_2PtCl_6$	194°	186°
$C_6H_{13}N.HAuCl_4$	131 bis 132°	118 bis 119°
$C_6H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$ . .	116 bis 117°	127 bis 128°
$C_6H_{12}N.CS.SHC_6H_{13}N$ . .	141 bis 142°	125°.

Des Weiteren wird gezeigt, dafs das von Ladenburg bei der Destillation des d-α-Pipecolins über Zinkstaub erhaltene *d-Isopipecolin* ein Gemisch des d-α-Pipecolins mit racemischem α-Pipecolin darstellt.

A. Ladenburg. Ueber das Isopipecolin [1]). Es werden in Anlafs der obigen Resultate Marckwald's nochmals alle Gründe angeführt, die seiner Zeit zur Annahme eines selbständigen Isopipecolins geführt haben.

W. Marckwald. Ueber das Isopipecolin Ladenburg's [2]). In Erwiderung auf die obigen Bemerkungen Ladenburg's wird die Nichtstichhaltigkeit des nur negativen Beweises Ladenburg's für die Existenz des Isopipecolins entwickelt und daneben auf den von Marckwald geführten positiven Beweis verwiesen, dafs thatsächlich das Isopipecolin ein Gemenge von d- und l-Pipecolin ist.

Richard Wolffenstein. Ueber stereoisomere Coniïne [3]). Das im natürlichen Coniïn vorkommende γ-Coniceïn läfst sich leicht zu reinem inactivem Coniïn reduciren; das Platinsalz desselben zeigte sich in Alkoholäther schwer löslich. Seiner Zeit hatte Ladenburg sein Isoconiïn von den anderen activen Coniïnen gerade durch die Schwerlöslichkeit des Isoconiïn-Platinats in Alkoholäther getrennt, für dieses Salz wurde Dimorphismus constatirt, indem es sowohl rhombisch, Schmelzpunkt 175°, als auch monoklin, Schmelzpunkt 160°, auftritt. Verfasser hatte nun schon früher gezeigt, dafs die ersteren Krystalle identisch mit dem Platinsalz des Rechtsconiïns sind; es wird nun auch für die monokline Form des Isoconiïnplatinats nachgewiesen, dafs sie in Bezug auf Löslichkeit, Schmelzpunkt 160°, und Krystallform völlig übereinstimmen mit dem Platinsalz des inactiven Coniïns; das Isoconiïn stellt demnach keine stereochemische Form des Coniïns dar, sondern ein blofses Gemenge von Rechtsconiïn mit inactivem Coniïn.

---

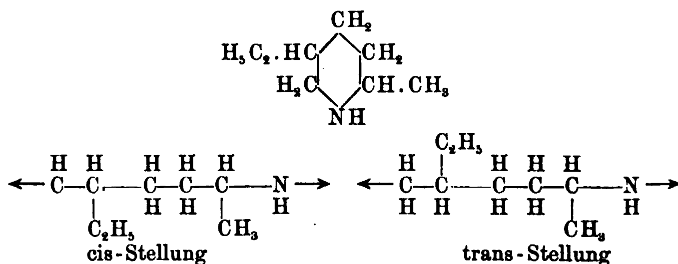
[1]) Ber. 29, 422—424. — [2]) Daselbst, S. 1293—1296. — [3]) Daselbst, S. 1956—1959.

L. Levy und R. Wolffenstein. Ueber stereoisomere Copellidine[1]). Bei der Reduction des Collidins entsteht ein dem Copellidin stereoisomeres Isocopellidin; beide Basen wurden mit Hülfe der Rechtsweinsäure gespalten, die Eigenschaften der sechs Isomeren sind die folgenden:

	Copellidin		
	racemisch	rechts	links
Siedepunkt	162—162,5°	162,2—162,8°	162—164°
Spec. Gewicht	d_{18} = 0,8362	d_{15} = 0,8375	d_{19} = 0,8347
Spec. Drehung $[\alpha]_D$ . .	= —	= + 36,93°	= — 16,26°
Schmp. des HCl-Salzes .	173°	215°	
„ „ HBr- „ .	169°	216°	
„ „ Goldsalzes .	105°	89°	
„ „ Bitartrats .	—	61°	Syrup

	Isocopellidin		
	racemisch	links	rechts
Siedepunkt	162—164°	162,2—162,5°	163—166°
Spec. Gewicht	d_{21} = 0,8484	d_{17} = 0,8435	d_{18} = 0,8500
Spec. Drehung $[\alpha]_D$ . .	—	= — 57,03	= + 4,23°
Schmp. des HCl-Salzes .	zerfliefslich	—	—
„ „ HBr- „ .	108—114°	113—115°	—
„ „ Goldsalzes .	75—85°	115°	—
„ „ Bitartrats .	—	61—62°	Syrup

Die Stereoisomerie beider Copellidine beruht vermuthlich auf den beiden möglichen Stellungen der Methyl- zur Aethylgruppe:



A. Ladenburg. Ueber den asymmetrischen Stickstoff. IV. Abhandlung[2]). Die Angaben Wolffenstein's, dafs in dem Isoconiïn d-Coniïn und racemisches Coniïn enthalten sei, wird bestätigt und die Gründe discutirt, die trotzdem die Existenz eines dem natürlichen Coniïn beigemengten Isomeren mit niedrigerem Drehungsvermögen wahrscheinlich machen.

[1]) Ber. 29, 1959—1960. — [2]) Daselbst, S. 2706—2709.

A. Ladenburg. Ueber den asymmetrischen Stickstoff. V. Abhandlung [1]). Auf Grund der bisher vorliegenden drei Reihen von Thatsachen — Isoconiïn, Benzylmalimide Giustiniani's, Dibenzoylmethyltartrimide — formulirt der Verfasser seine Anschauungen über den asymmetrischen Stickstoff dahin, dafs er von einem solchen im Sinne des asymmetrischen Kohlenstoffs absieht, d. h. er glaubt „nicht mehr, dafs es möglich sein wird, Stickstoffverbindungen darzustellen, die den polarisirten Lichtstrahl abzulenken vermögen, wenn sie nicht ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten". (Vergl. dagegen das linksdrehende Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid Le Bel's. Der Ref.) „Dagegen verstehe ich unter asymmetrischem Stickstoff ein solches Atom, das die durch die asymmetrischen Kohlenstoffatome hervorgerufene optische Activität zu modificiren vermag." „Ein asymmetrisches Stickstoffatom definire ich weiter dahin, dafs zwei Valenzen desselben einer ringförmigen Bindung angehören müssen, während die dritte in anderer Weise gebunden ist, und zwar darf der Ring weder eine Symmetrie, noch eine Pseudosymmetrie besitzen müssen."

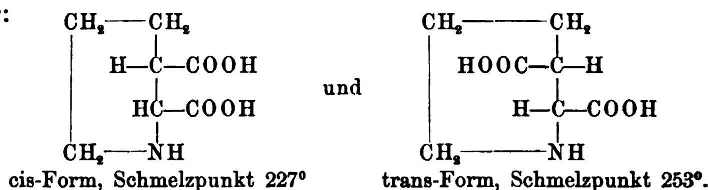
Fritz Mende. Die Spaltung der Pipecolinsäure in ihre beiden optischen Componenten [2]). Pipecolinsäure, $C_6H_{11}NO_2$, vom Schmelzpunkt 261°, enthält als Hexahydro-α-monocarbonsäure des Pyridins ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; Spaltungsversuche mit Strychnin blieben ohne Erfolg, dagegen wurde mit Hülfe von Weinsäure die Zerlegung erreicht; aus der alkoholischen Lösung scheidet sich zuerst die *saure d-weinsaure d-Pipecolinsäure*, $C_{10}H_{17}NO_8$, vom Schmelzpunkt 187° ab; die freie d-Pipecolinsäure schmilzt bei 270° und besitzt $[\alpha]_D = 33{,}4$ bis 35,7° in Wasser und bei zunehmender Concentration. Aus der Mutterlauge wurde nach Marckwald's Verfahren die saure l-weinsaure l-Pipecolinsäure gewonnen, welche denselben Schmelzpunkt wie die obige d-Säure zeigte. die l-Säure hat den Schmelzpunkt 270° und dreht nahezu ebenso viel nach links, wie die d-Säure nach rechts.

Richard Willstätter. Ueber einige Derivate der Pipecolinsäure [3]). Aus reiner i-Pipecolinsäure vom Schmelzpunkt 264° wurden hergestellt: *Der Aethylester*, $C_5H_{10}N.COOC_2H_5$, vom Siedepunkt 216 bis 217° (corr.); die ölige *Nitrosopipecolinsäure*, $C_6H_{10}N_2O_3$; das Platindoppelsalz der Pipecolinsäure, $C_{12}H_{24}O_4N_2Cl_6Pt.2H_2O$, vom Schmelzpunkt 184°; das Jodmethylat

[1]) Ber. 29, 2710—2719. — [2]) Daselbst, S. 2887—2889. — [3]) Daselbst, S. 389—392.

des n-Methylpipecolinsäureäthylesters, $(CH_2)_4 . N(CH_3)(CH_3J)$ $.CHCOOC_2H_5$, vom Schmelzpunkt 127 bis 128°; das Golddoppelsalz, $C_5H_9N(CH_3).COOC_2H_5.CH_3Cl.AuCl_3$, Schmelzpunkt 78°, sowie $C_5H_9N(CH_3).COOH.CH_3Cl.AuCl_3$ vom Schmelzpunkt 227 bis 228°.

E. Besthorn. Ueber Hexahydrochinolinsäuren. II[1]). Die Hexahydrochinolinsäuren kommen in zwei stereoisomeren Formen vor:



cis-Form, Schmelzpunkt 227° trans-Form, Schmelzpunkt 253°.

Dem Verfasser war es früher gelungen, die trans-Säure in ihre optischen Antipoden zu zerlegen, während die Spaltungsversuche der cis-Säure vermittelst ihrer Cinchoninsalze nicht zum Ziele führten. Unter Anwendung der Nitrosoverbindung der cis-Hexahydrochinolinsäure, $C_7H_{10}N_2O_5$, vom Schmelzpunkt 138 bis 139° mit Zuhülfenahme des Strychnins wurde die Spaltung ermöglicht. Die vom Strychnin getrennte alkalische Lösung der ersten Krystallisation gab starke Rechtsdrehung, während in den Mutterlaugen die l-Form nachgewiesen werden konnte, — im selben Sinne drehten auch die freien Nitrososäuren; der Schmelzpunkt der l-Nitrosäure lag bei 152 bis 153° und die Säure war in Aether schwerer löslich, als die racemische Form; die aus den activen Nitrosäuren freigemachten Hexahydrochinolinsäuren zeigten in salzsaurer zehnprocentiger Lösung keine Drehung, welche jedoch beim Zusatz von Nitrit wieder hervortrat.

E. Schulze. Ueber das Vorkommen von Arginin in den Knollen und Wurzeln einiger Pflanzen[2]). Das von Steiger und Schulze als ein Bestandtheil der etiolirten Keimpflanzen von Lupinus luteus beschriebene *Arginin* = $C_6H_{14}N_4O_2$ ist nunmehr auch in den Knollen der Steckrübe oder des Erdkohlrabis (Brassica rapa var. rapifera) und des Tobinamburs (Helianthus tuberosus), sowie in den Wurzeln von Ptelea trifoliata aufgefunden worden; höchst wahrscheinlich enthalten auch die Wurzeln der Cichorie (Cichorium Intynus) Arginin; dafs in den Wurzeln von Lupinus luteus das Arginin auf Kosten der Proteïnstoffe sich bildet, ist vom Verfasser früher nachgewiesen worden.

---

[1]) Ber. 29, 2662—2666. — [2]) Daselbst, S. 352—355.

S. G. Hedin. Ueber die Bildung von Arginin aus Proteïnkörpern [1]). — Schon 1895 hatte der Verfasser beim Kochen von Hornsubstanz mit Salzsäure und Zinnchlorür eine Substanz $C_6H_{14}N_4O_2$ isolirt. Es wird dieser Körper nunmehr eingehender untersucht. Das *Nitrat*, $C_6H_{14}N_4O_4 . HNO_3 + {}^1/_2 H_2O$, reagirt schwach sauer und ist *rechts*drehend; es wird ein saures Nitrat, das Chlorhydrat und das Silbersalz, beschrieben und beim directen Vergleich mit dem Arginin von Schulze die Identität beider Körper nachgewiesen, beide gaben in gleicher Weise beim Kochen mit Barythydrat Harnstoff. Arginin wurde ferner gewonnen aus Leim, Conglutin, Eieralbumin, aus Blutserum, Caseïn, welche alle beim Kochen mit Salzsäure 0,25 bis 2,75 Proc. Arginin liefern.

Atanasio Quiriga. Argine. Arginine [2]). — Aus einer im Westen Brasiliens vorkommenden Baumart, die der Verfasser Argin nennt, wurde ein in prismatischen, geruchlosen, bitter schmeckenden Krystallen auftretendes Alkaloïd, *Arginin*, isolirt.

E. Vongerichten. Zur Kenntnifs des Morphins [3]). — Zur Prüfung der von Knorr für das Morphin aufgestellten Oxazinformel wird das vorliegende Versuchsmaterial discutirt; es wird die Spaltung des Methylmorphimethinmethylhydroxyds studirt, welche nach der Gleichung verläuft: $C_{18}H_{20}NO_3 . CH_3 . CH_3 . OH = N(CH_3)_3 + C_{15}H_{10}O_2 + C_2H_4 + H_2O$; nach der Knorr'schen Formel sollte man Aldehyd oder Aethylenoxyd und Wasserstoff als Spaltungsproducte erwarten; der Körper $C_{15}H_{10}O_2$, in welchem eine Methoxylgruppe enthalten ist und der mit Zinkstaub Phenanthren liefert, giebt ein bei 290° schmelzendes Bromderivat, $C_{15}H_6Br_4O_2$; die Molekulargewichtsbestimmung des Körpers $C_{15}H_{10}O_2$ ergab normale Werthe.

E. Vongerichten. Ueber Methylpseudomorphin und dessen Beziehungen zu Pseudomorphin und Morphin [4]). — Aus Morphin wurde durch Oxydation Pseudomorphin erhalten und dieses in Dimethylpseudomorphin überzuführen versucht, es resultirte immer nur *Monomethylpseudomorphin*, $C_{35}H_{38}N_2O_6 + 7 H_2O$, das bei 257° sich schwärzt, dessen *salzsaures* Salz, $C_{35}H_{38}N_2O_6 . 2 HCl + 4 H_2O$, dessen Platinsalz, $C_{35}H_{38}N_2O_6 . H_2PtCl_6$, sowie Sulfat, $C_{35}H_{38}N_2O_6 . H_2SO_4$, beschrieben werden. An das Methylpseudomorphin lassen sich 2 Mol. Jodmethyl anlagern, indem *Methylpseudomorphindijodmethylat*, $C_{35}H_{38}N_2O_6 . 2 JCH_3 + 4 H_2O$, entsteht; dieses giebt

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **21**, 155—168. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 787—791. — [3]) Ber. **29**, 65—68. — [4]) Ann. Chem. **294**, 206—219.

mit Ammoniak das *basische* Jodid, $C_{35}H_{38}N_2O_6<{CH_3J \atop CH_2OH}+6H_2O$. Während Morphin leicht mit Chlordinitrobenzol reagirt, scheint das Phenylhydroxyl des Pseudomorphins wenig Neigung zu dieser Reaction zu besitzen. Nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid behandelt, giebt Morphin ein amorphes *Monobenzoylmorphin*, Pseudomorphin ein *Dibenzoylpseudomorphin*, während Methylpseudomorphin unter völliger Benzoylirung seiner Hydroxyle ein *Tribenzoylderivat* giebt; auch liefs sich das *Triacetylmethylpseudomorphin* leicht aus Methylpseudomorphin darstellen. *Codeïn*, der Methylester des Morphins, läfst sich nicht zu einem dem Morphin homologen Körper oxydiren, ebenso verhielt sich Methylmorphimethinjodmethylat und Diacetylmorphinjodmethylat. Die Bildung des Pseudomorphins aus Morphin ist durch das freie Phenolhydroxyl des Morphins bedingt, ist dieses alkylirt oder acidylirt, so tritt nicht die analoge Reaction ein.

J. Gadamer. Zur Kenntnifs des Atropins bezüglich seines Drehungsvermögens als freie Base und in Form seiner Salze [1]). — Nach Hesse, sowie Witt und Bredig ist freies Atropin, sowie das Sulfat linksdrehend; auch der Verfasser fand an Merck'schen Präparaten erhebliche Linksdrehung. Aus denselben wurde reines Atropin dargestellt; es besafs den Schmelzpunkt 115,5 bis 116° und wurde, gleich wie sein Oxalat und Sulfat, inactiv befunden; das *Sulfat* enthält 1 Mol. H_2O und schmilzt bei 151 bis 154°, während das entwässerte Salz bei 161° schmilzt. Parallel dargestelltes *Hyoscyaminsulfat* zeigte wasserfrei $[\alpha]_D = -26{,}8$ bis $-27{,}3°$. *Atropinoxalat* schmilzt bei 188 bis 188,5° und krystallisirt fast quantitativ aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol; das *Hyoscyaminoxalat* schmolz bei 173° und zeigte $[\alpha]_D = -24{,}07°$. Das *Goldsalz* des *i-Atropins*, $C_{17}H_{23}NO_3 . HAuCl_4$, wurde als milchige Trübung erhalten, die nach zwölf Stunden in feine Nadeln vom Schmelzpunkt 136 bis 138° sich umwandelte. Anschliefsend wird mitgetheilt, dafs aus Roh-Duboisin isolirt werden konnten: Scopolamin, Hyoscyamin, Atropin, aufserdem noch wahrscheinlich ein neues Alkaloïd.

O. Hesse. Zur Kenntnifs des Hyoscins [2]). — Es wird dargethan, dafs die von Ladenburg isolirte Base *Hyoscin*, $C_{17}H_{23}NO_3$, in reiner Form die Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_4$ besitzt; ihr Goldsalz schmilzt bei 198 bis 199°, das Bromhydrat krystallisirt mit 3 Mol. H_2O und schmilzt entwässert bei 181° und zeigt bei 15°

[1]) Chem. Centr. 67, II, 794—795. — [2]) Ber. 29, 1771—1776.

und $p = 4:[\alpha]_D = - 22,5^{0}$. Die Base zerfällt unter dem Einflufs von Alkali in das Alkaloïd *Oscin*, $C_8H_{13}NO_2$, und in Tropasäure, bezw. Atropasäure.

O. Hesse. Ueber Scopolamin und Atroscin [1]). — Für das von Bender aus den Wurzeln von Scopolia atropoïdes erhaltene Alkaloïd wurde von E. Schmidt der Name Scopolamin vorgeschlagen und diese Base als verschieden von Hyoscin betrachtet; da aber das Scopolamin günstiger wirken soll, als Hyoscin, so hat der Verfasser das Scopolamin untersucht und in demselben neben Hyoscin noch eine *inactive* Base, $C_{17}H_{21}NO_4$, *Atroscin* genannt, nachgewiesen, welche bei 36 bis 37° schmilzt und durch Kalilauge in Oscin und Atropasäure gespalten wird, — das Chlorhydrat der Base, $C_{17}H_{21}NO_4.HCl$, ist inactiv, das Goldsalz, $C_{17}H_{21}NO_4.HAuCl_4$, schmilzt bei 201 bis 202°, das Bromhydrat, $C_{17}H_{21}NO_4.HBr + {}^1/_2 H_2O$, ist optisch inactiv. Versuche zur Ueberführung des Hyoscins in sein Isomeres, Atroscin, waren erfolglos. Königshöfer hat die physiologische Wirkung des Atroscins genau studirt. Es wird ferner die Behauptung von E. Schmidt, dafs Atroscin identisch sei mit seinem i-Scopolamin, zurückgewiesen und vorgeschlagen, behufs Vermeidung von Irrthümern, den Namen „Scopolamin“ aus der Literatur zu streichen.

Ernst Schmidt. Ueber das Scopolamin [2]). — Enthält die Erwiderung auf die obige Arbeit O. Hesse's. Verfasser hält an seiner Scopolaminformel $C_{17}H_{21}NO_4$, sowie an der Einheitlichkeit seines i-Scopolamins fest und belegt diese Anschauung durch mannigfache Daten.

O. Hesse. Ueber Scopolamin und i-Scopolamin [3]). — In Gegenäufserung auf E. Schmidt's Erwiderung weist Hesse darauf hin, dafs inzwischen auch die Firma Gehe & Co. die Identität von Scopolamin mit Hyoscin bestätigt habe; es werden einige Angaben Schmidt's berichtigt und weitere Thatsachen zu Gunsten der Anschauung des Verfassers vorgebracht.

C. Liebermann. Ueber den Aufbau eines isomeren Narcotins [4]). — In Gegenwart von Schwefelsäure geben Opiansäure und Hydrocotarnin unter Wasseraustritt ein Isomeres des Narcotins, das *Isonarcotin*, $C_6H_2(OCH_3)_2\left\langle\begin{array}{l}CO\\ \quad>O\\ CH.C_{12}H_{14}NO_3\end{array}\right.$, Schmelzpunkt 194°, welches mit reiner concentrirter Schwefelsäure Carmin-

[1]) Ber. 29, S. 1776—1785. — [2]) Daselbst, S. 2009—2014. — [3]) Daselbst, S. 2439—2442. — [4]) Daselbst, S. 183—187.

färbung giebt. Barytwasser giebt ein *isonarcotinsaures* Salz, $C_6H_2(OCH_3)_2 < {COOCa \atop CH(OH).C_{12}H_{14}NO_3}$; *salzsaures* Isonarcotin, $C_{22}H_{23}NO_7 . HCl + 2 H_2O$; *Platindoppelsalz*, $(C_{22}H_{23}NO_7)_2 . H_2PtCl_6$; *Goldsalz*, $C_{22}H_{23}NO_7.HCl.AuCl_3$. Aus Phtalaldehydsäure und Hydrocotarnin läfst sich ein analoges Alkaloïd *Hydrocotarnin-phtalid*, $C_6H_4 \langle {CO \atop CH.C_{12}H_{14}NO_3} \rangle O$, gewinnen; dasselbe schmilzt bei 193°, löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe uud giebt ein Jodhydrat, $C_{20}H_{19}NO_5.HJ$, und ein Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{19}NO_5)_2 .H_2PtCl_6$.

C. Liebermann. Ueber Derivate des Isonarcotins [1]. — Das aus Bromopiansäure und Hydrocotarnin erhaltene *Bromisonarcotin*, $C_6HBr(OCH_3)_2 \langle {CO \atop CH.C_{12}H_{14}NO_3} \rangle O$, schmilzt bei 175°; in gleicher Weise führt Nitroopiansäure zu *Nitroisonarcotin*, $C_{22}H_{22}(NO_2)NO_7$, Schmelzpunkt 205°, Methylnoropiansäure zu *Methylnorisonarcotin*, $C_{21}H_{21}NO_7$, das bei 209° schmilzt und auch mit $^1/_2$ Mol. Benzol krystallisirt, — die Benzolverbindung hat den Schmelzpunkt 149 bis 151°; *Methylnorisonarcotinnatrium*, $C_{21}H_{20}NaNO_7$, *salzsaures* Methylnorisonarcotin, $C_{21}H_{21}NO_7 . HCl$, salzsaures Methylnorisonarcotinplatinchlorid, $(C_{21}H_{21}NO_7.HCl)_2PtCl_4$. Aus Benzaldehyd und Hydrocotarnin resultirte *Oxybenzylhydrocotarnin*, $C_6H_5CH(OH) .C_{12}H_{14}NO_3$, Schmelzpunkt 240°.

Martin Freund und Rob. Niederhofheim. Beitrag zur Kenntnifs des Pseudoconitins [2]. — Merck'sches *Pseudoaconitin*, von Aconitum ferox, besafs die Zusammensetzung $C_{36}H_{49}NO_{12}$ und den Schmelzpunkt 212°; das Alkaloïd lieferte ein *Jodhydrat*, $C_{36}H_{49}NO_{12}.HJ$, Schmelzpunkt 215 bis 217°, ein *Nitrat*, $C_{36}H_{49}NO_{12} .HNO_3$, vom Schmelzpunkt 185 bis 186°, ein bei 195 bis 200° sich zersetzendes, schwer lösliches *Rhodanat* und ein *Aurochlorat*, $C_{36}H_{49}NO_{12}HAuCl_4$, vom Schmelzpunkt 236 bis 238°. Das Pseudoaconitin spaltet sich beim Kochen mit Wasser in Essigsäure und *Picro-ψ-aconitin*, $C_{34}H_{47}NO_{11}$, vom Schmelzpunkt 210°; das *Jodhydrat* dieser neuen Base, $C_{34}H_{47}NO_{11}.HJ$, schmilzt bei 205 bis 207°. Das Picro-ψ-aconitin wird beim Kochen mit gesättigter Kalilauge weiter gespalten in Veratrumsäure, $(CH_3O)_2C_6H_3COOH$, und *Pseudoaconin*, $C_{25}H_{39}NO_8$, einen gelblich-braunen Firnifs, der

---

[1] Ber. 29, 2040—2045. — [2] Daselbst, S. 852—858.

eine nach Traube's Messungen rhombisch-hemiëdrisch krystallisirende *Aceton*verbindung, $C_{25}H_{39}NO_3 + C_3H_6O$, giebt, welche bei 86 bis 87° unter Aufschäumen schmilzt.

Wyndham R. Dunstan, Thomas Tickle und D. H. Jackson. The Action of Methyl Alcohol on Aconitine [1]). — Wird Aconitin oder ein Salz desselben mit Methylalkohol erhitzt, so tritt unter Essigsäureabspaltung und Aufnahme einer Methylgruppe die Bildung von *Methylbenzaconin*, $C_{32}H_{45}NO_{11}$, ein; dasselbe schmilzt bei 210 bis 211° (corr.) und bildet gut krystallisirende Salze; bei der Hydrolyse spaltet es Benzoësäure ab und scheint in Methylaconin überzugehen.

Hooper Albert Dickinson Jowett. Contributions to our Knowledge of the Aconite Alcaloïds [2]). — Es wurde das 1873 von Broughton aus den Wurzeln des nicht giftigen Aconitum heterophyllum isolirte *Atisin* genannte Alkaloïd näher untersucht. Dasselbe wurde als ein farbloser Firnifs erhalten, besitzt die Zusammensetzung $C_{22}H_{31}NO_2$ und die spec. Drehung $[\alpha]_D^{19} = - 19,6^0$ (in Alkohol); von den krystallinischen Salzen wurden untersucht: *Atisinchlorhydrat*, $C_{22}H_{31}NO_2.HCl$, Schmelzpunkt 296° (corr.), $[\alpha]_D = + 18,46^0$ (in Wasser), das Molekulargewicht ist normal; *Bromhydrat*, $C_{22}H_{31}NO_2.HBr$, Schmelzpunkt 273°, $[\alpha]_D = + 24,3^0$ (in Wasser); *Jodhydrat*, $C_{22}H_{31}NO_2.HJ$, Schmelzpunkt 279 bis 280° (corr.), $[\alpha]_D = + 27,4^0$ (in Wasser); *Atisinnitrat*, $C_{22}H_{31}NO_2.HNO_3$, Schmelzpunkt 252° (corr.), $[\alpha]_D = + 28,3^0$ (in Wasser); das amorphe *Atisingoldchlorid*, $C_{22}H_{31}NO_2.HAuCl_4$; das krystallinische *Platinsalz*, $(C_{22}H_{31}NO_2)_2.H_2PtCl_6$, Schmelzpunkt 229° (corr.). Bei der Behandlung des Atisins mit alkoholischem Alkali erhält man eine neue firnifsartige *Base*, $C_{22}H_{31}NO_2.H_2O$, deren Goldsalz $= (C_{22}H_{31}NO_2.H_2O).HAuCl_4$, das Platinsalz, $(C_{22}H_{31}NO_2.H_2O)_2.H_2PtCl_6$, schmilzt bei 236° (corr.). Atisinnitrat ist in kleinen Dosen ungiftig.

A. Heffler. Ueber Cacteenalkaloïde [3]). — Aus der mexikanischen Cactee Anhalonium Williamsi hatte Verfasser ein Alkaloïd erhalten, das *Pellotin* genannt wurde und die Zusammensetzung $C_{13}H_{19}NO_3$ besitzt; es giebt ein *Quecksilberchloridsalz*, $C_{13}H_{19}NO_3.HClHgCl_2$, und repäsentirt eine tertiäre Base, die zwei Methoxygruppen enthält, das dritte Sauerstoffatom ist in einem Hydroxyl gebunden und liefert mit Benzoylchlorid ein öliges *Benzoylpellotin*, $C_{13}H_{13}NO_3.C_7H_5O$, dessen krystallinisches *Platindoppelsalz*, $(C_{13}H_{18}NO_3$

[1]) Chem. News **74**, 120—121. — [2]) Chem. Soc. J. **69**, 1518—1526. — [3]) Ber. **29**, 216—227; vergl. auch Chem. Centr. **67**, II, 393.

$.C_7H_5O)_2.H_2PtCl_6$, sowie *Golddoppelsalz*, $(C_{18}H_{18}NO_3.C_7H_5O).HAuCl_4$, beschrieben werden. *Methylpellotinjodmethylat*, $C_{11}H_{12}(OCH_3)_3N.CH_3J$, schmilzt bei 225°; aus demselben kann das Methylpellotinchlormethylat, $C_{14}H_{21}NO_3.CH_3Cl$, sowie dessen Platindoppelsalz erhalten werden. Die freie *Ammonium*base wurde aus dem Methylpellotinjodmethylat durch Umsetzung mit Silberoxyd als hygroskopische, bei 185° schmelzende Krystallmasse gewonnen. Ferner wurde isolirt der Monomethylester, $C_{11}H_{12}N(OH)_2(OCH_3)$, Schmelzpunkt 93°. Bei der Destillation mit Natronkalk gab Pellotin Trimethylamin, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxalsäure. — Aus Anhalonium Lewini Hennings (Lophophora Lewinii Rusby) wurden vier Alkaloïde isolirt. 1. *Mezcalin*, $C_{11}H_{17}NO_3$, Schmelzpunkt 151°, giebt ein gut krystallisirendes *Sulfat*, $(C_{11}H_{17}NO_3)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$, und enthält drei Methoxylgruppen, das *Platin*salz, $(C_8H_8N(OCH_3)_3)_2.H_2PtCl_6$. 2. *Anhaloniain*, $C_{12}H_{15}NO_3$, schmilzt bei 160°, enthält zwei Methoxygruppen und giebt das *Platin*salz, $(C_{10}H_9NO(OCH_3)_2)_2.H_2PtCl_6$; das krystallinische Chlorhydrat ist in Lösung rechtsdrehend. 3. *Anhalonin*, $C_{12}H_{15}NO_3$, Schmelzpunkt 85,5°, enthält eine Methoxylgruppe, giebt das *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{12}NO_2(OCH_3).HCl$, welches in Lösungen linksdrehend ist. 4. *Lophophorin*, $C_{13}H_{17}NO_3$, konnte nicht krystallinisch erhalten werden, liefert das *Platinsalz*, $(C_{13}H_{17}NO_3)_2.H_2PtCl_6$, besitzt von den vier Alkaloïden die stärkste physiologische Wirkung. Für alle abgehandelten Alkaloïde werden die Farben und Fällungsreactionen angegeben.

M. Freund. Untersuchungen über das Thebaïn [1]. Die Formel des Thebaïns, $C_{19}H_{21}NO_3$, läfst sich auflösen in

$$\begin{matrix}CH_3O \\ CH_3O\end{matrix}\!\!>C_{14}H_8\begin{matrix} \diagup O \diagdown CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \diagdown N \diagup CH_2 \\ CH_3\end{matrix}$$

durch Spaltung mit Essigsäureanhydrid erhält man $\begin{matrix}CH_3O \\ CH_3O\end{matrix}\!\!>C_{14}H_7OH$ = *Thebaol*, welches seinerseits durch Oxydation in *Thebaolchinon* übergeht, das mit Phenanthrenchinon nahe verwandt ist. Thebaïn addirt als tertiäre Base noch Jodmethyl und aus diesem Additionsproduct läfst sich durch Acetanhydridspaltung *Acetylthebaol* und Dimethyloxäthylamin gewinnen. Beim Erhitzen mit Salzsäure verliert Thebaïn eine Methylgruppe und liefert *Thebenin*,

[1] Chemikerzeit. 20, 806—807.

$^{CH_3O}_{HO}{>}C_{17}H_{15}NO$, aus dessen Jodmethylproduct bei der Destillation mit Aetzkali das *Thebenin*, $^{CH_3O}_{HO}{>}C_{14}H_6\langle^{O}_{CH_2}\rangle CH_2$, erhalten wird.

Joh. van de Moer. Zur Constitution des Pilocarpins [1]). — Pilocarpinchlorat in Chlorwasser gelöst und dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, gab Cytisin, dagegen mit Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte Oxycytisin. Das Pilocarpin scheint ein Dihydroxycytisin zu sein.

Joh. van de Moer. Pilocarpin und Cytisin [2]). — Pilocarpin giebt mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisenchlorid dieselbe Blaufärbung wie Cytisin, wodurch der genetische Zusammenhang zwischen beiden Körpern eine weitere Stütze erhält.

Peter Knudsen. Zur Constitution des Pilocarpins [3]). — Es wird ein zusammenfassendes Referat über dieses Thema gegeben und die von Hardy und Calmelo abgeleitete Constitutionsformel kritisirt.

E. Merck. Ueber Pilocarpidin [4]). — Durch die Zusammenfassung Knudsen's veranlafst, hat Verfasser das Studium des Pilocarpidins aufgenommen; die reine *Gold*verbindung, $C_{10}H_{14}N_2O_2 . HAuCl_4$, erwies sich im Gegensatz zu Harnack's Angaben in Wasser als schwer löslich und schmolz bei 125 bis 128°; das *Platin*doppelsalz, $(C_{10}H_{14}N_2O_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + 4 H_2O$, krystallisirt in Blättchen und schmilzt schon bei 100°, getrocknet und wasserfrei schmilzt es erst bei 186 bis 190°. Das freie *Pilocarpidin* ist ein alkalischer Syrup, dessen salzsaures Salz in wässriger Lösung (c = ca. 6) die spec. Drehung $[\alpha]_D = + 72^0$ aufweist. Die Spaltung mit wässriger Kalilauge liefert aus dem Pilocarpidinnitrat Dimethylamin; bei der Einwirkung von Jodmethyl entsteht eine Base, deren Platindoppelsalz bei 175 bis 178° schmilzt und die Zusammensetzung $(C_{11}H_{16}N_2O_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + 4 H_2O$ hat; das zum Vergleich dargestellte Chlorplatinat des *Pilocarpins*, $(C_{11}H_{16}N_2O_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, war wasserfrei, so dafs beide Basen nur isomer, nicht identisch sind.

M. Scholtz. Ueber Bebirin [5]). — Das von Maclagan im Jahre 1843 aus der Rinde von Nectandra Rodici isolirte und bisher nur im amorphen Zustande bekannte Alkaloïd *Bebirin* wurde beim Krystallisiren aus methylalkolischer Lösung in glas-

---

[1]) Chem. Centr. **67**, I, 170. — [2]) Daselbst, S. 497. — [3]) Daselbst **67**, II, 708. — [4]) Merck's Ber. 1896, 11—17. — [5]) Ber. **29**, 2054—2058.

glänzenden farblosen Prismen erhalten, dieselben hatten die Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_3$ und schmolzen bei 214°. Das Alkaloïd ist eine tertiäre Base, die das *Jodmethylat*, $C_{18}H_{21}NO_3 . CH_3J$, vom Schmelzpunkt 268 bis 270° giebt, sie enthält ein Hydroxyl und liefert ein *Monoacetyl*derivat, $C_{18}H_{20}NO_3 . COCH_3$, vom Schmelzpunkt 147 bis 148°, sowie eine *Monobenzoyl*verbindung, $C_{18}H_{20}NO_3 . COC_6H_5$, Schmelzpunkt 139 bis 140°. Ferricyankalium in alkalischer Lösung oxydirt das Bebirin zu einem oberhalb 260° verkohlenden Körper, $C_{18}H_{19}NO_4$. Das Bebirin ist *links*drehend; in alkoholischer Lösung ist die spec. Drehung $[\alpha]_D = - 298°$.

Shermann Davis. Ueber die Alkaloïde der Samen der blauen und weifsen Lupine [1]). Den im Samen von Lupinus augustifolius und Lupinus albus vorkommenden Alkaloïden — den *Lupaninen* — kommt die Formel $C_{15}H_{24}N_2O$ zu; das „flüssige" und das „zerfliefsliche" Lupanin von Lupinus albus sind identisch mit dem von Siebert aus Lupinus augustifolius dargestellten flüssigen Alkaloïd „Lupanin", jedoch sind sämmtliche Alkaloïde nicht als flüssige oder zerfliefsliche zu bezeichnen, da sie krystallinisch erhalten werden können: aus Petroleumäther gewinnt man sie in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 44°, deren wässrige Lösung rechtsdrehend ist — sie stellen das *Rechts-Lupanin* dar. Das von Soldaini aus Lupinus albus gewonnene feste Lupanin vom Schmelzpunkt 99° ist die zugehörige *racemische* Form $C_{15}H_{24}N_2O$, welche durch Ueberführung in das Rhodanid in seine Componenten, in die Links- und Rechtsform, gespalten werden kann; die aus den Rhodaniden isolirten d- und l-Lupanine schmelzen bei 44° und liefern rückwärts die bei 99° schmelzende inactive Form. Die Lupanine enthalten weder eine OH-, noch OCH_3-, noch CO-, noch COOH-Gruppe; das Lupaninhydrochlorid läfst sich in alkoholischer Lösung durch Brom unter Wasseraufnahme in zwei neue Basen spalten: $C_8H_{15}NO$ und $C_7H_{11}NO$, demnach kommt dem Lupanin wahrscheinlich die folgende Formel zu:

$$\begin{array}{c} C_8H_{15}N \\ | \\ O \\ | \\ C_7H_{11}N \end{array}.$$

Ernst Schmidt. Ueber die Alkaloïde der Lupinensamen [2]). Die gelben Lupinen enthalten das krystallinische *Lupinin*, $C_{21}H_{40}N_2$, und das flüssige *Lupinidin*, $C_8H_{15}N$ (oder $C_{16}H_{30}N_2$), welche auch im Samen der schwarzen Lupine vorkommen; aus dem Samen der perennirenden Lupine konnte eine dem Rechts-Lupanin sehr ähnliche Base isolirt werden.

[1]) Chem. Centr. 67, I, 708—709. — [2]) Daselbst, 67, II, 668—669.

E. Schmidt. Ueber die Corydalisalkaloïde [1]). Verfasser hatte früher auf die Aehnlichkeit von Canadin, Hydroberberin und Corydalin hinsichtlich ihrer Reaction mit Jod hingewiesen. Die durch H. Ziegenbein (s. nachstehendes Referat) ausgeführte Untersuchung ergab, dafs hierbei allen drei Alkaloïden vier Atome Wasserstoff entzogen werden. $C_{20}H_{21}NO_4$ (Canadin, Hydroberberin) $+ 4 J = 3 HJ + C_{20}H_{17}NO_4 . HJ$ (Berberinhydrojodid); $C_{22}H_{27}NO_4$ (Corydalin) $+ 4 J = 3 HJ + C_{22}H_{23}NO_4 . HJ$ (Dehydrocorydalinhydrojodid). Berberin und Corydalin ergaben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Hemipinsäure; Berberin enthält zwei, Dehydrocorydalin und Corydalin vier Methoxygruppen; Berberin enthält überdies noch ein Oxymethylen und wäre zu formuliren: $C_{17}H_9N(OCH_3)_2 <^{O}_{O}> CH_2$, Dehydrocorydalin, $C_{18}H_{11}N(OCH_3)_4$.

H. Ziegenbein. Ueber die Alkaloïde von Corydalis cava [2]). Aus 10 kg der Knollen von Corydalis cava wurden isolirt: 57 g Corydalin, 41 g Bulbocapnin, 6 g Corycavin, 4 g Corybulbin. *Corydalin* ergab die Formel $C_{22}H_{27}NO_4$ und schmilzt bei 134 bis 135°; die farblosen Krystalle sowie deren alkoholische Lösungen färben sich im Lichte gelb. Es wurden die Salze der Base (Cl-, Br-, J-hydrat) dargestellt; das *Nitrat*, $C_{22}H_{27}NO_4 . HNO_3$, schmilzt bei 198°, das *Gold*salz hat die Zusammensetzung $(C_{22}H_{27}NO_4 . HCl)_2 AuCl_2$ und schmilzt bei 207°. Das auf dem oben citirten Wege erhaltene *Dehydrocorydalinhydrojodid*, $(C_{22}H_{23}NO_4) + 2 H_2 0$, läfst sich in das normal zusammengesetzte *Chlor*hydrat, in das *Gold*salz $C_{22}H_{23}NO_4 . HCl . AuCl_3$ vom Schmelzpunkt 219°, sowie in das *Platinat* überführen; das *freie* Dehydrocorydalin konnte nicht isolirt werden, dagegen dessen krystallinische Acetonverbindung, dessen *Bromhydrat*, $C_{22}H_{23}NO_4 . HBr + 4 H_2 0$, vom Schmelzpunkte 126°, *Nitrat*, *Sulfat*; das *Chloroformdehydrocorydalin* schmilzt bei 162 bis 163°, die *Wasserstoffpolysulfid*verbindung bildet kleine braune Nadeln. Bei der Reduction mit Zink in saurer Lösung geht Dehydrocorydalin in eine mit Corydalin isomere Base $C_{22}H_{27}NO_4$ über. — *Bulbocapnin* hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{19}NO_4$ und enthält drei Hydroxylgruppen, indem es das krystallinische Triacetylderivat, $C_{19}H_{16}NO_4(C_2H_3O)_3$, liefert.

Corycavin, $C_{23}H_{23}NO_6$, Schmelzpunkt 216°, liefert ein krystallinisches Chlorhydrat und Platinat und liefs sich nicht analog dem Corydalin mit Jod zur Reaction bringen. *Corybulbin*, $C_{21}H_{25}NO_4$, schmilzt bei 238 bis 239°; das Chlorhydrat und -Platinat werden

[1]) Chem. Centr. 67, II, 792. — [2]) Daselbst, S. 792—794.

beschrieben. Mit Jod reagirte die Base, unter Bildung von $C_{21}H_{21}NO_4.HJ$, citronengelbe, lange Nadeln.

Zum Schlufs wird in einer Tabelle das Verhalten der einzelnen Basen gegen verschiedene Reagentien beschrieben.

H. V. Rosendahl. Lappaconitin, Septentrionalin und Cynoctonin [1]). Der Verfasser trennte aus der älteren Species Aconitum lycoctonum L. neben Aconitum lycoctonum Willdenow, Aconitum septentrionale Koelle ab. Letzterer Art sind drei Alkaloïde eigenthümlich. *Lappaconitin*, $C_{34}H_{18}N_2O_8$, Schmelzpunkt 205,1°, *rechtsdrehend*, bildet krystallinische Salze und giebt mit Brom das Tribromlappaconitin. *Cynoctonin*, $C_{36}H_{55}N_2O_{13}$, ist amorph, rechtsdrehend, bildet amorphe Salze und liefert mit Brom ein Tribromcynoctonin. *Septentrionalin*, $C_{31}H_{48}N_2O_4$, ist amorph, rechtsdrehend, Schmelzpunkt 128,9°, bildet amorphe Salze und mit Brom ein Tribromseptentrionalin. Auch die toxicologische Wirkung aller drei Alkaloïde wird genau angegeben.

Zd. H. Skraup. Ueber die Cincholoiponsäure [2]). Die nach einem vereinfachten Verfahren dargestellte Cincholoiponsäure gab bei der Einwirkung von erhitzter Schwefelsäure aufser Ammoniak und γ-Picolin noch zwei Säuren — Methylpiperidinmonocarbonsäuren — die structurverschieden sind, das Goldsalz der einen Säure, $C_7H_{13}NO_2.HAuCl_4$, schmilzt bei 174°, das der anderen Säure bei 197 bis 198°. Die Behandlung mit Essigsäureanhydrid führt die Cincholoiponsäure über in ihr *acetylirtes Anhydrid*, $C_8H_{10}NO_3.C_2H_3O$, vom Schmelzpunkt 130 bis 131°, welches beim Stehen mit warmem Wasser in die *Acetylcincholoiponsäure*, $C_8H_{12}NO_4.C_2H_3O$, vom Schmelzpunkte 168° übergeht. Phosphorpentachlorid giebt ein Gemenge $C_{27}H_{30}P_5Cl_{11}N_3$. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus der Cincholoiponsäure eine neue Säure — *Loiponsäure* — $C_7H_{11}NO_4$, Schmelzpunkt 259 bis 260°, die auch aus den Mutterlaugen bei der Cincholoiponsäuredarstellung gewonnen werden kann. *Loiponsäurechlorhydrat*, $C_7H_{11}NO_4.HCl$, schmilzt bei 216 bis 220°, das *Gold*salz, $C_7H_{11}NO_4.HAuCl_4$, hat den Schmelzpunkt 201 bis 202°; *Acetylloiponsäureanhydrid*, $C_7H_8NO_3.C_2H_3O$, schmilzt bei 161 bis 163°, die *acetylirte Loiponsäure*, $C_7H_{10}NO_4.C_2H_3O$, bei 204°. Wie die Cincholoiponsäure, so bindet auch die Loiponsäure bei der Esterificirung zwei Alkyle, besitzt also zwei Carboxyle, wie es aus der Platinverbindung des Esters, $[C_7H_9NO_4(C_2H_5)_2]_2.H_2PtCl_6$, hervorgeht. — Bei der

[1]) Chem. Centr. 67, II, 1109—1110. — [2]) Monatsh. Chem. 17, 365—394.

trockenen Destillation der Cincholoiponsäure mit Kalk entstehen complicirte Pyrrole. Der Aethylester der Cincholoiponsäure giebt mit Platinchlorid, entgegen den früheren Angaben, ein bei 181° schmelzendes Salz, $[C_8H_{11}NO_4(C_2H_5)_2]_2 . H_2PtCl_6$; der *Jodmethylmethylcincholoiponsäurediäthylester*, $C_8H_{10}(CH_3)NO_4(C_2H_5)_2CH_3J$, schmilzt bei 176° und besitzt im Wasser die specifische Drehung $[\alpha]_D = -43,2°$, liefert ein syrupöses Chlorhydrat, ein bei 210 bis 213° schmelzendes Platinat, das bei 80 bis 82° schmelzende Aurat, und verwandelt sich beim Kochen mit wässriger Pottaschelösung in eine *isomere* Verbindung, $C_8H_{10}(CH_3)NO_4(C_2H_5)_2 . CH_3$, vom Schmelzpunkt 120° um, deren specifische Drehung in wässriger Lösung $[\alpha]_D = -89°$ beträgt; es wird eine Umlagerung wie bei Fumar- und Maleïnsäure etc. vermuthet.

Wilhelm Koenigs. Ersetzung von Hydroxyl in Chinaalkaloïden durch Wasserstoff II[1]. — *Chinin*, $C_9H_5(OCH_3).N.C_{10}H_{15}(OH)N$, sowie *Cinchonidin*, $C_9H_6N.C_{10}H_{15}(OH)N$, wurden durch Phosphorpentachlorid in die Chloride $C_9H_5(OCH_3).NC_{10}H_{15}Cl.N$ und $C_9H_5N.C_{10}H_{15}ClN$ verwandelt und diese mit Eisenfeile und verdünnter Schwefelsäure reducirt: es entsteht *Desoxychinin*, $C_9H_5(OCH_3)N.C_{10}H_{16}N + 2^1/_2H_2O$, schmilzt bei 52°, und *Desoxycinchonidin*, $C_9H_6N.C_{10}H_{16}N$, Schmelzpunkt 61° — beide sind *links*drehend (in 10 proc. alkoholischer Lösung) ebenso wie die zugehörigen Chinaalkaloïde; dagegen sind *rechts*drehend die zugehörigen Chloride des Chinins, Conchinins, Cinchonins und Cinchonidins. Es werden Betrachtungen über die Isomerieverhältnisse dieser Alkaloïde angestellt.

W. Koenigs und August Husmann. Notiz über die Umlagerung von Cinchonin in Cinchonidin[2]. Von verschiedenen Forschern ist die Ansicht geäufsert worden, dafs Chinin mit Conchinin, Cinchonin mit Cinchonidin stereoisomer seien. Es ist nunmehr den Verfassern gelungen, die Umlagerung des Cinchonins in Cinchonidin zu verwirklichen, indem sie die erstere Base mit Kali und reinem Amylalkohol kochten; neben einem Theil unangegriffenen Cinchonins wurden 5 Proc. Cinchonidin — vom Schmelzpunkt 201° und mit derselben Linksdrehung, wie die natürliche Base — isolirt. Daneben entstehen noch neue, in Aether leicht lösliche Basen, deren Untersuchung fortgesetzt wird.

Fritz Konek von Norwall. Ueber Hydroderivate von Chinaalkaloïden[3]. Es wurden aus Cinchonin, Cinchonidin, Chinin und

---

[1]) Ber. **29**, 372—374. — [2]) Daselbst, S. 2185—2186. — [3]) Daselbst, S. 801—805.

Chinidin durch Natrium in Amylalkohol die öligen Tetrahydroproducte gewonnen, welche durch nascente salpetrige Säure in Form schön krystallisirter Salze, „Tetrahydroalkaloïdnitrosonitrite" isolirt werden können. *Tetrahydrocinchonidinnitrosonitrit*, $C_{19}H_{22}N_2O . H_3 . NO . HNO_2$, gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 192 bis 193°, während das Tetrahydrocinchoninnitrosonitrit bei 199 bis 200° sich zersetzt; *Tetrahydrochininnitrosonitrit*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_3 . NO . HNO_2$, schmilzt bei 188°; *Tetrahydrochinidinnitrosonitrit*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_3 . NO . HNO_2$, tiefgelbe Nadeln, Schmelzpunkt 178 bis 179°. Schliesslich wird der vergeblichen Versuche Erwähnung gethan, um vom Tetrahydrocinchoninnitrosonitrit mit Hülfe der O. Fischer'schen Umlagerung zu reinem „p-Nitrosocinchonin" zu gelangen.

J. G. Kramers. Sur le dosage des sels de quinine par le nitroprussiate de sodium[1]). Nitroprussidnatriumlösungen bringen in warmer Chininsalzlösung einen Niederschlag hervor, der krystallinisch wird, am ehesten der Formel $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_4Fe_2(CN)_{10}(NO)_2H_4 + H_2O$ entspricht und bei 177 bis 185° schmilzt; die anderen mit dem Chinin gleichzeitig auftretenden Alkaloïde gaben mit Nitroprussidnatrium eine ölige, nicht krystallinische Fällung; unter Zugrundelegung dieses Verhaltens wird ein Verfahren zur Reinheitsbestimmung des Chinins ausgearbeitet.

P. Pichard. Quelques réactions colorées de la brucine; recherche de l'azote nitreux en présence des sulfites[2]). Betrifft vergleichende Versuche über die Empfindlichkeit der Reagentien zum Nachweis der salpetrigen Säure; mit Brucin kann man in Gegenwart von Salzsäure noch einen Theil Nitrit in 640000 Theilen Wasser nachweisen; die Gegenwart von Schwefligsäure vermindert die Empfindlichkeit der Reaction.

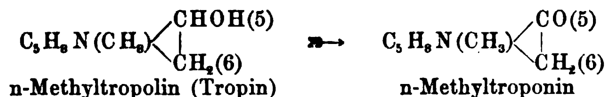
Richard Willstätter. Ueber das Tropinon[3]). Das *Tropinon*, $C_8H_{13}NO$, wird aus Tropin, $C_8H_{15}NO$, durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure als eine bei 41 bis 42° schmelzende, unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 224 bis 225° (corr.) siedende, krystallinische Substanz erhalten und stellt eine starke Base dar: *Chlorhydrat*, $C_8H_{13}NO . HCl$, Schmelzpunkt 188 bis 189°, *Pikrat*, $C_{14}H_{16}N_4O_8$, Schmelzpunkt 220° (unter Zersetzung), während Tropinpikrat bei 275° schmilzt; das *Tropinon-Platinat*, $(C_8H_{13}NO)_2 . H_2PtCl_6$, schmilzt bei 191 bis 192° (unter Zersetzung), das *Golddoppelsalz*, $C_8H_{13}NO . HAuCl_4$, hat den Schmelzpunkt 160 bis 170°. Mit Hydroxylamin giebt das Tropinon leicht *Tropinonoxim*,

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **15**, 138—147. — [2]) Compt. rend. **123**, 590—592. — [3]) Ber. **29**, 393—403.

$C_8H_{13}N:NOH$, Schmelzpunkt 111 bis 112°, dessen *Chlorhydrat*, $C_8H_{14}N_2O.HCl$, schmilzt bei 242° (unter Zersetzung); *Tropinoximjodmethylat*, $C_8H_{14}N_2O.CH_3J$, schmilzt bei 236°; das *Golddoppelsalz des Tropinoximchlormethylats*, $C_8H_{13}N_2O.CH_3Cl.AuCl_3$, besitzt den Schmelzpunkt 182° (unter Zersetzung); *Tropinonjodmethylat*, $C_8H_{13}NO.CH_3J$, Schmelzpunkt 263 bis 265° (unter Zersetzung); das *Golddoppelsalz des Tropinonchlormethylats*, $C_8H_{12}NO.CH_3Cl.AuCl_3$, schmilzt bei 205 bis 206° (unter Zersetzung). Bei der Spaltung mit wässrigem Alkali liefert Tropinonjodmethylat Dimethylamin und Dihydrobenzaldehyd. Discussion der Resultate unter Zugrundelegung der Ladenburg'schen und Merling'schen Tropinformeln, wobei die letztere, als den Thatsachen mehr Rechnung tragend, bevorzugt wird.

A. Ladenburg. Zur Constitution des Tropins [1]). — Es werden die oben angedeuteten Anschauungen Willstätter's kritisirt und daraus der Schlufs gezogen, dafs die Versuchsergebnisse gerade neue Argumente zu Gunsten der Anschauung Ladenburg's über die Tropinsäure darbringen.

G. Ciamician und P. Silber. Ueber das n-Methyltroponin [2]). — Zunächst wurde nachgewiesen, dafs bei vorsichtiger Oxydation mit der Beckmann'schen Mischung das Methylgranatolin in Methylgranatonin (Pseudopelletierin) übergeführt werden kann: letzteres zeigt den Schmelzpunkt 46°, sein Golddoppelsalz schmilzt bei 162°, es ist also identisch mit dem natürlichen Methylgranatonin. Nunmehr wurde Methyltropolin (Tropin) in gleicher Weise oxydirt und das erwartete Keton, *n-Methyltroponin*, $C_8H_{13}NO$, vom Schmelzunkte 42° erhalten, dessen *Goldsalz*, $C_8H_{13}NO.HAuCl_4$, schmilzt bei 163° (unter Zersetzung), *n-Methyltroponinoxim*, $C_8H_{14}NO$, schmilzt bei 115 bis 116°. Die Constitution der neuen Base wird folgendermafsen formulirt:



n-Methyltropolin (Tropin) → n-Methyltroponin

Das n-Methyltroponinjodmethylat gab bei der Spaltung mit Natriumbicarbonat: Dihydrobenzaldehyd und Dimethylamin (cf. Willstätter: Tropinon).

Richard Willstätter. Ueber ψ-Tropin [3]). — Bei der Reduction des Tropinons in alkalischer oder schwach saurer Lösung entsteht in quantitativer Ausbeute *ψ-Tropin*, $C_8H_{15}NO$, Siedepunkt

[1]) Ber. 29, 421—422. — [2]) Daselbst, S. 490—493. — [3]) Daselbst, S. 936—947.

240 bis 241° (corr.), Schmelzpunkt 108°, optisch inactiv, welches sich identisch erwies mit dem von Liebermann untersuchten Spaltungsproduct des Benzoyl-ψ-Tropeïns: *ψ-Tropin-Chlorhydrat*, $C_8H_{15}NO.HCl$, schmilzt bei 280 bis 282° unter Aufschäumen, *ψ-Tropin-Golddoppelsalz*, $C_8H_{15}NO.HAuCl_4$, schmilzt bei 225°, das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$, schmilzt bei 206 bis 207°, *Benzoyl-ψ-Tropeïn*, $C_{15}H_{19}NO_2$, Schmelzpunkt 49°. Das *Tropin* läfst sich in ψ-Tropin unter Anwendung von Natriumamylat in Amylalkohol umlagern, es stimmte mit dem obigen aus Tropinon erhaltenen Product völlig überein und ist ebenfalls optisch inactiv. ψ-Tropin lieferte bei der Oxydation *Tropinon* vom Schmelzpunkt 42° und Siedepunkt 224 bis 225° (corr.), dessen *Oxim* bei 111 bis 112° schmolz. — Die vollzogene Verwandlung von Tropin in Benzoyl-ψ-Tropeïn (Tropacocaïn) bedeutet die erste Ueberführung eines Solanaceenalkaloïdes in ein Alkaloïd der Coca. Tropin und ψ-Tropin sind nach den gegenseitigen Uebergängen als *geometrisch isomere* Körper zu betrachten. Es werden Formeln und theoretische Betrachtungen über diese Isomerie entwickelt.

Richard Willstätter. Zur Kenntnifs von Tropinon und Nortropinon[1]). — Da das Ecgonin sich vom Tropin in seiner empirischen Zusammensetzung nur durch das Plus einer Carboxylgruppe unterscheidet, demnach als die Carbonsäure des Tropins bezeichnet werden kann, so hat der Verfasser unternommen, ausgehend vom Tropinon, durch Blausäureanlagerung eine solche Carbonsäure synthetisch zu gewinnen. *Tropinoncyanhydrin*, $C_9H_{14}N_2O$, schmilzt bei 145° und läfst sich durch Versetzen mit concentrirter Salzsäure in die zugehörige Carbonsäure, „*α-Ecgonin*“, einen ungemein hygroskopischen Körper, überführen. — Tropigenin, $C_7H_{13}NO$, wurde durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in das entsprechende Amidoketon *Nortropinon*, $C_7H_{11}NO$, übergeführt, es schmilzt bei 69 bis 70° und liefert das *Carbamat*, $(C_7H_{11}NO)_2CO_2$, Schmelzpunkt 110 bis 111° (unter CO_2-Entbindung); *Chlorhydrat*, $C_4H_{11}NO.HCl$, schmilzt bei 201° (unter Zersetzung); *Platinat*, $(C_7H_{11}NO)_2.H_2PtCl_6$; das *Golddoppelsalz*, $C_7H_{11}NO.HAuCl_4$, schmilzt bei 168° (unter Zersetzung), das *Pikrat*, $C_{13}H_{14}N_4O_8$, schmilzt bei 159 bis 160°. *Nitrosonortropinon*, $C_7H_{10}NO.NO$, schmilzt scharf bei 127°, *Nortropinonoxim*, $C_7H_{11}N.NOH$, schmilzt bei 181 bis 182°; n-Benzoyl-Nortropinonoxim, $C_7H_{11}N.(COC_6H_5).NOH$, hat den Schmelzpunkt 175°.

[1]) Ber. 29, 1575—1584.

Richard Willstätter. Ueber ψ-Tropigenin[1]). — Durch Reduction von Nortropinon, $C_7H_{11}NO$, mit Natrium und Alkohol entsteht nicht Tropigenin, sondern eine neue isomere Base: *ψ-Tropigenin*, $C_7H_{13}NO$, die ölig ist und mittelst Kohlensäure in das *Carbamat*, $(C_7H_{13}NO)_2 . CO_2$, vom Schmelzpunkt 138 bis 140° übergeführt wird, durch Oxydation wandelt sie sich rückwärts um in das Nortropinon. Das *Golddoppelsalz* des ψ-Tropigenins, $C_7H_{13}NO . HAuCl_4$, schmilzt bei 211 bis 212° (unter Zersetzung), das *Platinat*, $(C_7H_{13}NO)_2 . H_2PtCl_6$, schmilzt (unter Zersetzung) gegen 240°; am meisten unterscheidet sich vom Tropigenin das ψ-Tropigenin durch sein Benzoylderivat: *n-Benzoyl-ψ-Tropigenin*, $C_7H_{12}NO . COC_6H_5$, Schmelzpunkt 165 bis 166°. Es werden Betrachtungen über die Isomerie dieser beiden Basen Tropigenin und ψ-Tropigenin angestellt.

Richard Willstätter. Ueber eine Bildung von ψ-Tropigenin[2]). — Auch aus ψ-Tropin läfst sich durch Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung ψ-Tropigenin erhalten; zur Identificirung wurden dargestellt: das *Carbamat*, welches bei ca. 140° schmolz, das *Golddoppelsalz*, $C_7H_{13}NO . HAuCl_4$, vom Schmelzpunkt 212° (unter Zersetzung) und das *n-Benzoylderivat*, $C_{44}H_{17}NO_2$, vom Schmelzpunkt 166°.

Richard Willstätter. Ueber ein Isomeres des Cocaïns[3]). — Aus dem vorher kurz beschriebenen „α-Ecgonin" wurde durch Esterificirung und Benzoylirung mit Hülfe der bei der Cocaïnsynthese ausgearbeiteten Methoden α-Ecgoninmethylester, Benzoyl-α-Ecgonin und α-Cocaïn dargestellt. *Reines α-Ecgonin*, $C_9H_{15}NO_3$, ist nicht hygroskopisch und stellt schneeweifse Krystallblätter dar, die nach vorangegangener Bräunung bei 305° unter Zersetzung schmelzen; das *Platindoppelsalz* von α-Ecgonin, $(C_9H_{15}NO_3)_2 . H_2PtCl_6$, schmilzt bei 223 bis 224° (unter Zersetzung), das *Golddoppelsalz*, $C_9H_{15}NO_3 . HAuCl_4 . H_2O$, besitzt den Schmelzpunkt 183 bis 184° (unter Zersetzung). *α-Ecgoninmethylester*, $C_{10}H_{17}NO_3$, stellt Bündel prächtiger farbloser Prismen vom Schmelzpunkt 114° dar und giebt: das *Pikrat*, $C_{16}H_{20}N_4O_{10}$, vom Schmelzpunkt 189 bis 191°; das *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_{17}NO_3) . H_2PtCl_6 . 2 H_2O$, vom Schmelzpunkt 204° (unter Zersetzung); *Golddoppelsalz*, $C_{10}H_{17}NO_3 . HAuCl_4$, welches erst als Oel sich ausscheidet, um bald in Krystallaggregate sich umzuwandeln, Schmelzpunkt 95 bis 96°. *α-Ecgoninmethylesterjodmethylat*, $C_{10}H_{17}NO_3 . CH_3J$, Schmelzpunkt 201 bis

[1]) Ber. 29, 1636—1639. — [2]) Daselbst, S. 2231. — [3]) Daselbst, S. 2216—2227.

202°, liefert beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien oder beim Abdampfen mit concentrirter Salzsäure das *Jodmethylat des α-Ecgonins*, $C_9H_{15}NO_3 . CH_3J$, als glänzende bei 225° (unter Zersetzung) schmelzende Blättchen. Das *Golddoppelsalz* des *α-Ecgoninmethylesterchlormethylats*, $C_{10}H_{17}NO_3 . CH_3Cl . AuCl_3$, schmilzt bei 120°, und das *Golddoppelsalz* des *α-Ecgoninchlormethylats*, $C_9H_{15}NO_3 . CH_3Cl . AuCl_3$, schmilzt bei 212° (unter Zersetzung). *Benzoyl-α-Ecgonin*, $C_{16}H_{19}NO_4 . {}^1/_2 H_2O$, hat den Schmelzpunkt 209° (unter Zersetzung). *α-Cocaïn*, mittelst Benzoylirung des α-Ecgoninmethylesters erhalten, $C_{17}H_{21}NO_4$, stellt Prismen vom Schmelzpunkt 87 bis 88° dar, schmeckt bitter, zeigt aber nicht die betäubende Wirkung auf die Zungennerven, wie sie dem Cocaïn zukommt[1]). An Salzen wurden dargestellt: *Chlorhydrat des α-Cocaïns*, $C_{17}H_{21}NO_4 . HCl$, Schmelzpunkt 180° (unter Zersetzung); *Jodhydrat*, $C_{17}H_{21}NO_4 . HJ + 1^1/_2 H_2O$, Schmelzpunkt 192° (unter Zersetzung); *Pikrat*, $C_{23}H_{24}N_4O_{11}$, Schmelzpunkt 195°, *Golddoppelsalz*, $C_{17}H_{21}NO_4 . H AuCl_4$, Schmelzpunkt 222° (unter Zersetzung); *Platindoppelsalz*, $(C_{17}H_{21}NO_4)_2 . H_2PtCl_6$, Schmelzpunkt 220° (unter Zersetzung). *α-Cocaïnjodmethylat*, $C_{17}H_{21}NO_4 . CH_3J . H_2O$, Schmelzpunkt 202°. Der α-Ecgoninäthylester, sowie seine Benzoylverbindung, *α-Cocäthylin*, $C_{18}H_{23}NO_4$, bilden farblose Oele, dagegen sind das Gold- und Platindoppelsalz des letzteren Körpers krystallinisch.

Richard Willstätter. Ueber die Einwirkung von Brom auf Tropinon[2]). — Tropinon liefert in Chloroformlösung mit Brom das Tetrabromtropinon, $C_8H_9Br_4ON$, das in rechteckigen Tafeln krystallisirt und bei 164° schmilzt. Durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure wird es leicht und quantitativ oxydirt zu *Tribrompyridin*, $C_5H_2Br_3N$, Schmelzpunkt 167 bis 168° (unter Zersetzung). Hieran schliefst der Verfasser Betrachtungen über die Constitutionsformel des Tetrabromtropinons.

Giacomo Ciamician und P. Silber. Ueber die Alkaloïde der Granatwurzelrinde[3]). — Wegen der grofsen Verwandtschaft der Tropinbasen mit den Granataninbasen wird eine einheitliche Bezeichnungsweise in Vorschlag gebracht. — Als Nachtrag zu den früheren Mittheilungen wird über Oxydationsversuche des Granatanins berichtet. In alkalischer Kaliumpermanganatlösung geht *Granatanin*, $C_8H_{14}NH$, über in *Oxygranatanin*, $C_8H_{15}NO$, das bei ca. 146° schmilzt; sein *Chlorhydrat*, $C_8H_{15}NO . HCl$, schmilzt bei

---

[1]) Ueber die medicinische Bedeutung des α-Cocaïns (Tropacocaïns) vergl. Merck, Bericht über das Jahr 1896, 159—162. — [2]) Ber. 29, 2228—2230. — [3]) Daselbst, S. 481—489.

225° (unter Zersetzung), das *Chlorplatinat*, $(C_8H_{15}NO)_2 . H_2PtCl_6$, zersetzt sich bei 230°, während das *Benzoylderivat*, $C_8H_{14}NO . COC_6H_5$, den Schmelzpunkt 69 bis 70° aufweist. Wird Granatal (Dihydrogranaton) in gleicher Weise oxydirt, so liefert es Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, vom Schmelzpunkt 153 bis 153,5°, die auch durch Krystallmessungen identificirt wurde; das *Tropilen* liefert bei der gleichen Oxydation mit Kaliumpermanganat ebenfalls normale Adipinsäure. Hiernach fassen die Verfasser das Granatal als *Tetrahydroacetophenon* auf; eine Stütze wird in dem Oxydationsproduct des Methylgranatolins, $C_8H_{13}(OH)NCH_3$, in der *Homotropinsäure* (Granatsäure), $C_9H_{15}NO_4$, gesehen: diese schmilzt bei ca. 240 bis 245° unter Aufschäumen, ihr *Chloraurat*, $C_9H_{15}NO_4 . HAuCl_4$, weist den Schmelzpunkt 190° (unter Zersetzung) auf. Zum Schlufs werden die Constitutionsformeln der Säure unter Zugrundelegung der Merling'schen Auffassung der Tropinsäure entwickelt.

G. Ciamician und P. Silber. Zur Kenntnifs der Tropinsäure [1]. — Zwecks Aufschlufs über die Constitution der oben beschriebenen und als Homologes der Tropinsäure aufgefafsten Granatsäure wurden Oxydationsversuche mit der Tropinsäure unternommen; hierbei wurde eine Base von piperidinartigem Geruch erhalten, deren *Chloroaurat*, $C_5H_{11}N . HAuCl_4$, den Schmelzpunkt 208 bis 210° besafs; es wird die Möglichkeit erwogen, dafs diese Base — da das Chloroaurat in der Krystallform nicht identisch ist mit dem Piperidingold — ein Methylpyrrolidin sein könnte.

G. Ciamician und P. Silber. Zur Kenntnifs der Tropinsäure [2]. — In Ergänzung der vorigen Arbeit wird berichtet, dafs die erhaltene Base sicher kein Methylpyrrolidin ist, da sich bei der krystallinischen Vergleichung des obigen Goldsalzes mit dem α-Methylpyrrolidinaurat eine Verschiedenheit ergab. Demnach bleiben die Grundlagen der Merling'schen Formel der Tropinbasen nach wie vor bestehen.

F. Garelli. Kryoskopische Versuche zur Lösung der Frage nach der Constitution der Tropanin- und Granatinbasen [3]. — An der Hand zahlreicher Versuche hat der Verfasser constatirt, dafs Substanzen ähnlicher Constitution Lösungen bilden können, die beim Erstarren normale Gefrierpunktserniedrigungen zeigen können: so erwiesen sich einkernige Stoffe in Benzol anormal, während zweikernige vom Typus des Naphtalins in Benzol normal, dagegen

---

[1] Ber. 29, 1216—1218. — [2] Daselbst, S. 2975—2976. — [3] Daselbst, S. 2972—2975.

anormal in Naphtalinlösungen sind. Da nun das Tropanin, $C_7H_{13}N$, und Granatin, $C_8H_{15}N$, als zweikernige Verbindungen vom Naphtalintypus aufgefafst werden, so mufsten sie nach Obigem in Naphtalinlösungen Anomalien aufweisen; die Versuche bestätigten dieses und ergaben somit eine willkommene Bestätigung der Merling'schen Formeln dieser Basen.

III. Geometrische Isomerie optisch inactiver Körper.

Von **C. A. Bischoff.**

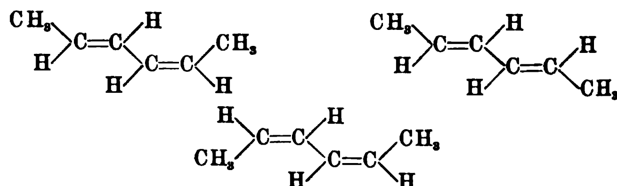
Allgemeines.

G. Griner[1]). Sur quelques cas d'isomérie dans la série en C^6. — Die Publication charakterisirt sich als eine Zusammenfassung der an anderen Orten mitgetheilten Experimentaluntersuchungen, deren Resultate alle im Einklang waren mit den Consequenzen der Le Bel-van't Hoff'schen Theorien. Die Ausdehnung der untersuchten Isomeriefälle wird durch folgende Typen illustrirt:

I. Diallyl: $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$; stereomere Tetrabromüre und Dijodhydrate.

II. Allylpropylen: $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$; stereomeres Kohlenwasserstoffgemisch, stereomere Tetrabromüre.

III. Bipropylen: $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$; Gemische von drei (?) Isomeren:



aus dem Kohlenwasserstoffgemisch werden die isomeren Tetrabromüre erhalten.

IV. Dipropargyl: $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$ und $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3$.

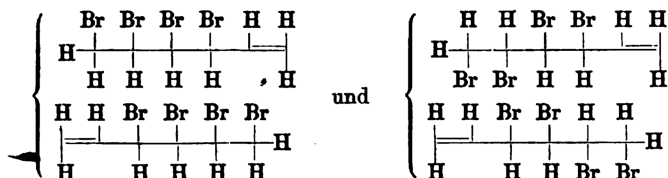
---

[1]) Conférences de chimie, Paris, G. Carré, 1896, 253—263.

V. Allylenylallylen: $CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$.

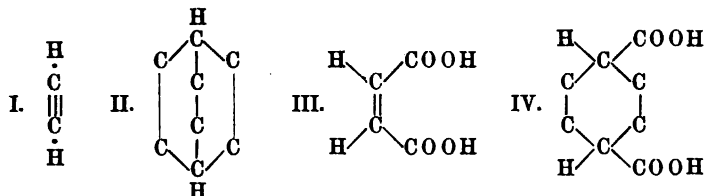
VI. Dimethylbiacetylen: $CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$; aus diesem entstehen im Einklang mit der stereochemischen Hypothese durch Addition: 1. ein Tetrabromid, $CH_3-CBr=CBr-CBr=CBr-CH_3$; 2. ein nicht spaltbares Glycol, $CH_2=CH-CHOH-CHOH-CH=CH_2$; 3. aus 2. drei Tetrabromüre, $CH_2Br-CHBr-CHOH-CHOH-CHBr-CH_2Br$; 4. Dibromür, inactiv, unzerlegbar, $CH_2=CH-CHBr-CHBr-CH=CH_2$; 5. zwei Tetrabromüre, $CH_2Br-CHBr-CHBr-CHBr-CH=CH_2$; 6. zwei Tetrole, $CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CH=CH_2$.

Die Isomerie der Fälle 5. und 6. ist aus den folgenden Typen ersichtlich:



Die racemisch vereinigten Isomerien sind durch die Klammern gekennzeichnet.

J. E. March und J. A. Gardner[1]) nehmen im Camphen einen Pentamethylen- und *zwei* Hexamethylenringe an. Danach bekommt das Camphen eine tridimensionale Formel, in welcher die Ringatome auf der Oberfläche einer Kugel gelegen gedacht werden. Um diese Formeln von den cyklischen zu unterscheiden, sollen sie „sphärische" genannt werden. Sie leiten sich im vorliegenden Falle ebenso vom *dreifach* gebundenen Kohlenstoff ab (I. und II.), wie Baeyer bekanntlich die cyklischen Formen (IV.) vom Aethylentypus abgeleitet hat:



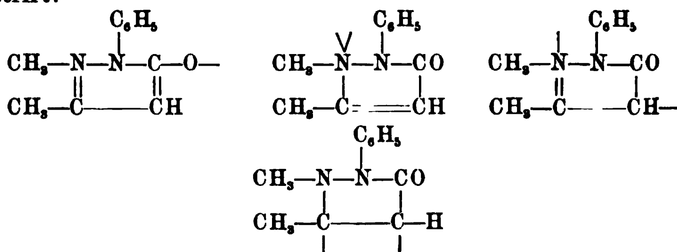
E. Wörner[2]), Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Trithioaldehyde, hat folgende Erfahrungen gemacht: 1. Substituirte aromatische Aldehyde liefern zwei stereoisomere Trithioaldehyde

[1]) Chem. Soc. J. 69, 88. — [2]) Ber. 29, 139—160.

nur dann, wenn die Substituenten positiver oder indifferenter Natur sind, während negative Substituenten ein *Ausbleiben* der niedriger schmelzenden *α-Form* bewirken. Wird der saure Charakter des Phenolhydroxyls durch Methyliren oder Benzyliren aufgehoben, so entstehen *beide* Formen. Wird aber *benzoylirt*, so bildet sich die *β*-Form. 2. Die *β*-Reihe ist die cis-trans-Form. 3. Alle *α*-Isomeren lassen sich durch Jod in die *β*-Form umlagern. 4. Trithioaldehyde entstehen leichter bei den Phenol- und negativ substituirten aromatischen Aldehyden als bei denen, die positive Substituenten im Kerne haben.

L. Knorr[1]) discutirt die Möglichkeit, dafs bei den Jodalkyladditionsproducten des Antipyrins Stereoisomerie auftritt. Da aber das Jodäthylat des 1, 3, 5-Trimethylpyrazols identisch ist mit dem Jodmethylat des 1-Aethyl, 3, 5-Dimethylpyrazols, so hält der Autor Stereoisomerie für ausgeschlossen.

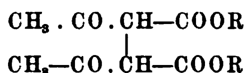
L. Knorr[2]) äufsert sich ferner über die intramolekulare Atombewegung gelegentlich der Besprechung der Constitution des Antipyrins und hält alle chemischen Reactionen, auch die der Nichtleiter, durch das Vorhandensein freier Valenzen (oder Valenzkörper, A. 279, 202) bedingt. Solche Dissociationen führen dann zu Dislocationen des Systems und zu einmalig oder periodisch sich wiederholenden Aenderungen der Valenzverhältnisse (Zustand der fliefsenden Doppelbindungen[3]). Die Beziehungen dieser Ansichten zum Begriff der Tautomerie und zum Specialfall des Antipyrins, in welchem das Stickstoffatom (2) bald drei-, bald fünfwerthig auftreten soll, lassen sich in Kürze nicht wiedergeben. Die Bewegungsphasen des Antipyrins werden durch folgende Symbole illustrirt:



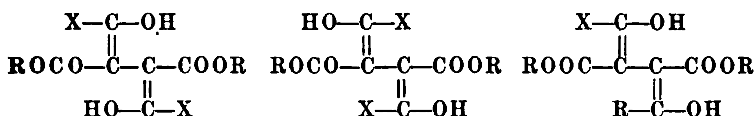
L. Knorr[4]) entwickelt die Isomeriemöglichkeit für die Diacylbernsteinsäureester. Es sind danach 13 Isomere zu erwarten:

[1]) Ann. Chem. 293, 5. — [2]) Daselbst, S. 34—41. — [3]) Daselbst 279, 208. — [4]) Daselbst 293, 71.

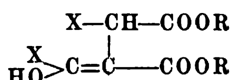
1 bis 4 entsprechend der Rechts-, Links-, Para- und Antiweinsäure (Ketoform)



5 bis 7 Enolformen:



8 bis 13 aus dem gemischten Typus:



Bisher sind erhalten beim Dibenzoylbernsteinester *drei* Isomere: Eine Enolform (Configurationsunterschiede); zwei Ketoformen (inactiv): Para und Meso.

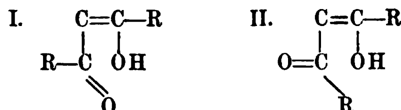
A. Michael[1]) äufsert sich dahin, dafs der jetzige Zustand der Configurationslehre bei ungesättigten Verbindungen ein derartiger sei, dafs die Aufstellung von Configurationen für die Zimmtsäurederivate nicht ernstlich genommen werden könne.

L. Claisen[2]) discutirt die Isomeriefrage für die Acetyldibenzoylmethane und findet, dafs Stereoisomerie im Sinne der Formeln:



ausgeschlossen ist, da diese nicht den bedeutenden Unterschied im chemischen Verhalten der beiden Körper erklären würde. Bei dieser Gelegenheit erörterte er auch eine mögliche Art von „räumlicher Verschiedenheit“.

Den säureartigen Charakter der Hydroxylgruppe führt der Autor auf die *starke* Annäherung des OH an das CO zurück. Dann könnte neben der aciden Form (I.) noch eine neutrale (II.) existiren, in welcher der Carbonylsauerstoff dem Hydroxyl abgewandt ist:

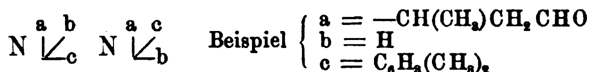


[1]) J. pr. Chem. 54, 112. — [2]) Ann. Chem. 291, 35.

Das Nebeneinanderexistiren beider Formen liefse sich damit erklären, dafs durch die Seitenketten die zum Uebergang der einen Configuration in die andere nothwendige Drehung auf irgend eine Weise verhindert bezw. erschwert wird. Diese Darlegung enthält, wie man sieht, denselben Grundgedanken, von dem aus C. A. Bischoff seine „dynamische Isomerie“ entwickelt hat.

A. Ladenburg[1]) bespricht die Thatsachen, welche höchst wahrscheinlich optische Isomerie bei *„asymmetrischem Stickstoff“* begründen und definirt letzteren dahin, dafs zwei Valenzen desselben einer ringförmigen Verbindung angehören, während die dritte in anderer Weise gebunden ist, und zwar darf der Ring weder eine Symmetrie noch eine Pseudosymmetrie besitzen. Dadurch, dafs die dritte Stickstoffbindung dem Ringe gegenüber zwei, bei manchen Ringen vielleicht auch vier Gleichgewichtslagen anzunehmen vermag, wird der optische Schwerpunkt der Molekel verrückt und es entstehen Stereoisomere.

W. v. Miller und J. Plöchl (Zur Stereochemie der Stickstoffverbindungen[2]) begründen die Raumisomerie der Typen



$$\mathrm{N}\overset{a\ b}{\angle_c} \quad \mathrm{N}\overset{a\ c}{\angle_b} \qquad \text{Beispiel} \begin{cases} a = -CH(CH_3)CH_2CHO \\ b = H \\ c = C_6H_3(CH_3)_2 \end{cases}$$

nach Besprechung der einschlägigen Literatur und sind der Ansicht, dafs eine derartig wechselnde Fixirung der Valenzen nur unter ganz besonders günstigen Verhältnissen, beim Zusammentreffen ganz bestimmter Eigenschaften der Gruppen a, b und c zu Stande kommen kann. Bei den aufgefundenen neuen Repräsentanten obiger Typen (substituirte Amidoaldehyde) scheinen die Stabilitätsbedingungen dadurch gegeben zu sein, dafs das Annäherungsbestreben des Aldehydsauerstoffs zum Wasserstoff der Imidgruppe in Concurrenz tritt mit dem zum Phenylrest, in welchen er zur Chinaldinbildung eingreifen möchte. — Möglicher Weise sind auch sogenannte Dimorphien (Acetanilid u. a.) auf obige Typen zurückzuführen.

A. Béhal[3]). Sur la stéréochimie de l'azote. — Die Besprechung der verschiedenartigen Vorstellungen vom drei- und fünfwerthigen Stickstoff im Raum führt den Verfasser zu dem Resultat, dafs er sowohl die Hypothese von V. Meyer (Ber. **23**, 567), die von Behrend (daselbst, S. 454), von Bischoff (daselbst,

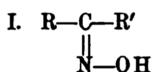
---

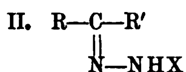
[1]) Ber. **29**, 2719. — [2]) Daselbst, S. 1462—1472. — [3]) Conférénce le 2. Mai 1896. Paris, G. Carré et C. Naud, 1896. Vergl. Actualitées chimiques 1896. Heft 2.

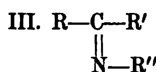
S. 1967) und die bekannte von Hantzsch und Werner *verwirft* und nur jene Principien gelten läfst, welche aus den Arbeiten von Le Bel und Fr. Kraft hervorgehen. Der Vorwurf einer ungleichmäfsigen Verwerthung der Thatsachen kann dem Verfasser nicht erspart werden. So leitet er (S. 9) von der Pyramidenformel des Chlorammoniums sechs Isomeriebilder für Dimethylaminchlorhydrat ab[1], während aus dieser Form, bei welcher ausdrücklich (Bischoff, Ber. 23, 1970) die Spitze für das *Chlor* reservirt gilt, nur *zwei* möglich sind. Für das von Béhal bevorzugte Doppeltetraëder ergeben sich im Falle des Trimethylisobutylammoniums *drei* Modificationen, bekannt sind nur *zwei*.

Obwohl also der Thatsachenbefund, wie der Autor selbst zugiebt, mit keiner der Constructionen übereinstimmt (für Dimethyläthylisobutylammonium leiten sich aus dem Doppeltetraëder sieben Configurationen ab), bevorzugt Béhal das Doppeltetraëder. — Le Bel selbst hat sich über die Zulässigkeit der Pyramidenformel bisher nur brieflich geäufsert, und zwar in folgendem Sinne: „Die Formel für NH_4Cl[1]) ist ganz richtig! Ich kann mir auch nicht anders denken, als dafs das Chlor die Wasserstoffatome um sich gruppiren mufs. Natürlich, wenn man statt Wasserstoff ein Butyl substituirt, wird sich die Form der Molekel etwas verändern."

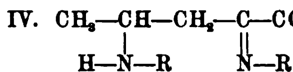
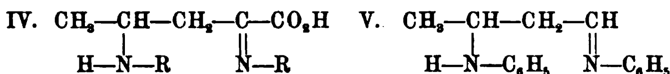
L. Simon[2]) discutirt ausführlich die Ansichten von V. Meyer und Auwers, Werner und Hantzsch und von Miller über die Stereoisomerie der Typen:







und findet bei seinen Studien über die Amide ($R = CH_3$, C_6H_5; $R' = COOH$, $COOC_2H_5$, $R'' = C_6H_5$, $C_6H_4CH_3$, $C_{10}H_7$, $COOC_5H_{11}$, $COOC_7H_7$, $COOC_3H_5$) keine Andeutung, dafs Isomerie beim Typus III. stattfindet. Der Typus IV. ist ähnlich dem Anilinderivat V. gebaut.

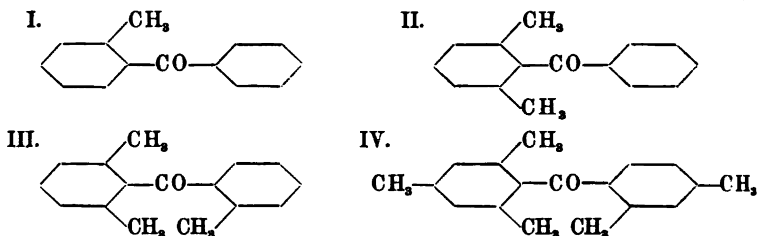



Letzteren haben W. v. Miller und Plöchl (Ber. 27, 1281) in zwei Modificationen erhalten, für IV. konnte Simon keine Isomerie constatiren.

---

[1]) Bischoff-Walden, Handbuch der Stereochemie, S. 109. — [2]) Ann. chim. phys. 8, 433—536.

A. Werner[1]). La stéréochimie de l'azote. — Die Publication ist im Wesentlichen ein zusammenfassendes Referat über die stereochemischen Isomerieverhältnisse der Oxime. Berücksichtigt und hervorgehoben sind dabei die Einflüsse der Constitution und Configuration auf das Verhalten vergleichbarer Verbindungen. Deutlich tritt dies z. B. Seite 76 bei den folgenden Verbindungen zu Tage:

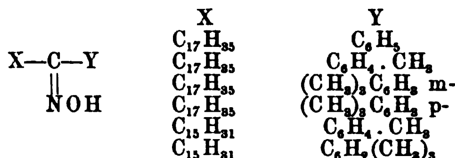


I. und II. geben mit Hydroxylamin die syn- und antiisomeren Oxime; III. reagirt mit Hydroxylamin unter Umlagerung zu *Amiden*: IV. reagirt selbst bei 120° im Rohr überhaupt nicht mit Hydroxylamin.

Für die Verbindungen des Stickstoffs mit fünf einwerthigen Atomen oder Radicalen erklärt der Autor das Doppeltetraëder (Willgerodt) zwar als die *einfachste* Hypothese, hält sie aber nicht für bewiesen. Ueber die räumliche Lage des Chlorwasserstoffs in den isomeren Oxim*salzen* glaubt sich Werner noch nicht äufsern zu dürfen.

A. Werner[2]), Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure, vertheidigt seine Auffassung[3]) gegenüber den Einwendungen Lossen's und erörtert die Anwendung der Auffassung von der *katalytischen* Wirkung des umlagernden Agens auf die Veränderungen der Oxime.

A. Claus und H. Häfelin. Ueber Oxime fettaromatischer Ketone mit kohlenstoffreichem Alkyl. Ein Beitrag zur Frage nach der sogenannten Stereochemie des Stickstoffs[4]). — Die Autoren stellten Ketoxime des Typus:



	X	Y
	$C_{17}H_{35}$	C_6H_5
X—C—Y	$C_{17}H_{35}$	$C_6H_4 . CH_3$
‖	$C_{17}H_{35}$	$(CH_3)_2C_6H_3$ m-
NOH	$C_{17}H_{35}$	$(CH_3)_2C_6H_3$ p-
	$C_{15}H_{31}$	$C_6H_4 . CH_3$
	$C_{15}H_{31}$	$C_6H_2(CH_3)_3$

---

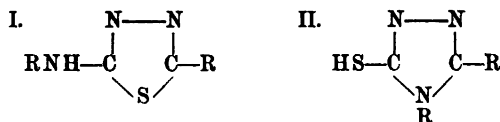
[1]) Conférences de chimie. Paris, G. Carré, 4ème fasc., 1896, p. 60—83. — [2]) III. Ber. 29, 1146—1153. IV. Ber. 29, 1153—1161. — [3]) Ann. Chem. 281. 169. — [4]) J. pr. Chem. 54, 391—405.

dar, um zu beweisen, dafs auch die grofsen aliphatischen Reste die nach Werner-Hantzsch zu erwartende Isomerie nicht fafsbar machten und schliefsen aus ihren Versuchen, dafs es „mit der van't Hoff'schen (!) Stereochemie des Stickstoffs unweigerlich zu Ende ist", sofern alkylaromatische Ketoxime ganz allgemein nur in einziger Form existiren.

M. Freund[1]) weist darauf hin, dafs die Existenz stereoisomerer Thiosemicarbazide



dadurch wahrscheinlich gemacht werde, dafs sich durch Wasserabspaltung zwei Reihen isomerer Körper gewinnen lassen:



W. Vaubel[2]). Ueber die Configuration der Chinonimidfarbstoffe. — Ohne Wiedergabe der Modellbilder (solche sind für das Phenosafranin, Indulin, Hydroxylamin, Rosindulin gezeichnet) kann die Combination der Benzolformel und der Stickstoffform des Autors zu den complicirten Ringsystemen nicht verständlich besprochen werden. Es genüge daher anzuführen, dafs nach Vaubel's Ansicht die *Configuration* der Safranine und Induline a) das Auftreten tautomerer Formen erklärt; b) den Unterschied zeigt zwischen Safranin und Indulin, der hauptsächlich in der verschiedenen *Stellung* der Mesophenylgruppe zu den Stickstoff*valenzen* besteht; c) erklärt, warum für das Safraninon und ähnliche Verbindungen nicht zwei Formen möglich sind.

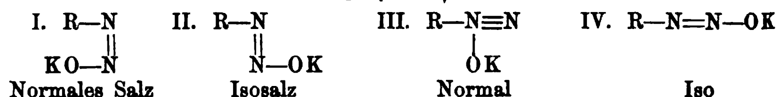
E. Bamberger[3]). Experimentalbeiträge zur Chemie der Diazoverbindungen. — Der Autor findet die Isomerie der *Diazometallsalze* nicht genügend begründet, denn das sogenannte „Diazobenzolkalium" von Griefs ist „Isodiazobenzolkalium", während das sogenannte „normale Diazobenzolkalium" von Schraube und Schmidt ein Gemisch von diesem mit dem isomeren Salz ist. Die Schlüsse, welche Hantzsch aus dem Verhalten der beiden Natriumdiazosulfonate zog, sind nach Bamberger unberechtigte Verallgemeinerungen, da die *normalen* Diazometall-

---

[1]) Ber. 29, 2483. — [2]) J. pr. Chem. 54, 292—304. — [3]) Ber. 29, 446—473.

salze den *isomeren* „in jeder Hinsicht unähnlich sind", wie die experimentellen Beobachtungen, deren Details hier nicht wiedergegeben werden können, zeigen. Nur so viel sei erwähnt, dafs hierbei die Diazoniumoxyde $\underset{\underset{N}{\vdots}}{R{-}N}{-}O{-}\underset{\underset{N}{\vdots}}{N}{-}OR$ eine wichtige Rolle spielen.

E. Bamberger[1]). Zur Kenntnifs normaler Diazometallsalze. — Der Autor hat eine Reihe von Versuchen, welche A. Hantzsch zur Stütze seiner Auffassung (I., II.), die Diazometallsalze seien

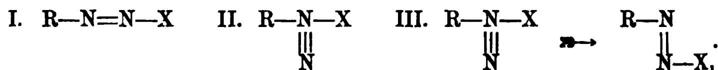


stereoisomer, anführte (Ber. 28, 1734, 3002), einer experimentellen Revision unterzogen, welche ihm ergab, dafs seine Auffassungen (III., IV.) aufrecht zu erhalten wären.

E. Bamberger[2]). Ueber die Zusammensetzung der Isodiazohydroxyde. — Dieselben entstehen aus den Isodiazometallsalzen, während die normalen Diazometallsalze gelbe Diazoanhydride liefern. Sie wurden nunmehr in einigen Repräsentanten und Derivaten analysirt.

E. Bamberger[3]) (Schlufserklärung) schliefst seine Controverse mit A. Hantzsch mit der Erklärung, dafs man über die Formelbeziehungen der „isomeren" Diazometallsalze gar nichts Bestimmtes weifs, und dafs ihm von allen möglichen Erklärungsversuchen der stereochemische am aussichtslosesten erscheint.

C. W. Blomstrand[4]). Ueber die Constitution der aromatischen Diazokörper und ihrer Isomeren. — Der Autor charakterisirt zunächst sehr präcise die vier verschiedenen Ansichten über den Bau der Diazogruppe:



Letztere, die Uebergangsform zwischen I. und II., ist immer die von Blomstrand befolgte gewesen, indem X salzbildendes, X_1 andere Radicale bedeutet. IV. (Bamberger) RN≡NX.

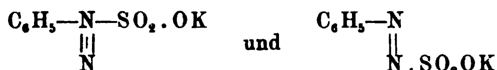
Von den neuerdings entdeckten Isomeren glaubt Blomstrand, dafs für die Diazobenzolkaliumverbindungen die Formeln:



---

[1]) Ber. 29, 564—577. — [2]) Daselbst, S. 1383—1388. — [3]) Daselbst, S. 1388—1390. — [4]) J. pr. Chem. 53, 169—197.

möglicher Weise neben der Formel $C_6H_5NK.NO$ in Betracht kommen. Das labile und stabile diazosulfosaure Kalium kann auf die Typen



zurückgeführt werden. Der Autor findet, dafs es nicht leicht sei zu verstehen, wie nach den Stereoformeln die Lage des Sulfotheils links oder rechts:



so wesentlich verschiedene Eigenschaften veranlassen könne, wie sie diese Salze zeigen und wie sie seine Formeln erklären. Die Cyanidformeln (S. 188) läfst er unentschieden. In Bezug auf den von Hantzsch stets betonten Vergleich zwischen Diazo- und Oximgruppen meint Blomstrand, dafs die Processe der Salzbildung verlangten, dafs nicht



sondern



vergleichbar wären (daselbst, S. 184).

C. W. Blomstrand[1]). „Zur Diazofrage.“ — Hauptaufgabe der neuen Darlegung war dem Autor, den Nachweis zu liefern, dafs aus dem Kampfe Bamberger-Hantzsch der erstere als Sieger hervorgegangen sei, dafs die Stereotheorie der Diazokörper nicht haltbar sei, und dafs die „labilen Formen“ ebenso wie die Salze auf *Structur*isomerie im Sinne der Typen



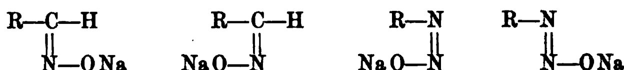
zurückzuführen sind.

D. Gerilowski und A. Hantzsch[2]), „Weiteres über die stereoisomeren Salze der Diazosulfanilsäure“, charakterisiren die saure Natur des Syn- und Antidiazocomplexes durch Bestimmungen der isomeren Natriumsalze der Diazosulfanilsäure.

Die folgenden Typen (Oxim und Diazo) sind geordnet nach der Zunahme der Stärke der sauren Natur:

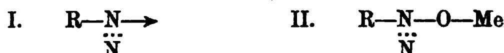
---

[1]) J. pr. Chem. 54, 305—339. — [2]) Ber. 29, 743—755.



Die Abhandlung enthält auch eine Correctur früherer Angaben[1]) über das Verhalten der Diazosulfosäure zu Basen und zu Säuren.

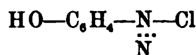
A. Hantzsch[2]) charakterisirt die chemische Natur, die Stärke, das statische und dynamische Verhalten des Diazoniums:



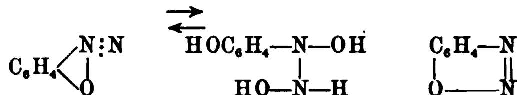
und vergleicht dasselbe mit Ammonium oder Kalium. Diazonium kann nicht in den sogenannten normalen Diazotaten gemäfs der Formel II. enthalten sein. Diazonium ist bei Abwesenheit von Säureionen höchst unbeständig (analog NH_4) und verwandelt sich durch Hydroxylionen (Alkali-) in Syndiazo.

A. Hantzsch und D. Gerilowski[3]). Zur Kenntnifs normaler Diazometallsalze. Die Autoren vertheidigen die Richtigkeit ihrer Versuche[4]) gegen die von E. Bamberger[5]) erhobenen Einwände und geben die Details an, in denen sie die Behauptung bestätigen: Diazosulfanilsäure liefert unter denselben Bedingungen, unter denen die Synsalzlösung reichliche Mengen von Stickstoff entbindet, keine Spur von Stickstoff. Was die Ionenzahl der diazosulfosauren Salze betrifft, so sind, wie aufklärende Mittheilungen der Autoren[6]), sowie von E. Bamberger[7]) ergeben, die ursprünglichen Angaben von Hantzsch richtig.

A. Hantzsch und W. B. Davidson[8]). Ueber Diazophenole. Die Diazophenolsalze werden als echte Oxydiazoniumsalze aufgefafst:



Die freien Diazophenole sind *Syn*diazokörper, womit die innere Anhydridbildung übereinstimmt, aber sie können auch als Diazoniumanhydride aufgefafst werden. Es besteht also ein leichtes Hinübergleiten im Sinne der Schemata:



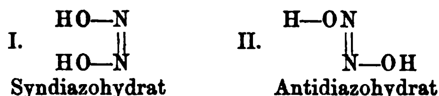
[1]) Ber. 28, 2041. — [2]) Daselbst 29, 1067—1074. — [3]) Daselbst, S. 1059—1066. — [4]) Daselbst 28, 2002—2012. — [5]) Daselbst 29, 564—577. — [6]) Daselbst, S. 1057. — [7]) Daselbst, S. 1052 (vergl. S. 608). — [8]) Daselbst, S. 1523—1536.

Die Diazophenolsulfonate und -cyanide sind *Anti*verbindungen:



Die Hydroxylgruppe wirkt also der Bildung *offener* Syndiazokörper stark entgegen. Obige Sätze gelten nur für o- und p-Diazoverbindungen. Metaderivate sind zu zersetzlich.

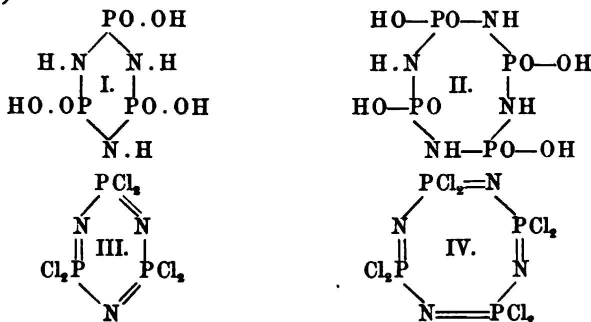
A. Hantzsch[1]) äufsert sich über die Isomerie der Verbindungen $N_2O_2H_2$ dahin, dafs Nitramid (I.) und untersalpetrige Säure (II.) structuridentisch und stereoisomer im Sinne der Configurationsformeln



seien, und knüpft daran die Bemerkung, dafs die Structurisomerie nur eine specielle, für die Kohlenstoffatome typische Art von Isomerie sei, dafs dagegen die Stereoisomerie die für die Verbindungen der übrigen Elemente nörmale und deshalb allgemeinere Art der Isomerie darstelle. „Deutliche und constante Verschiedenheit bei anorganischen Molekeln wird also wahrscheinlich auf verschiedene räumliche Lagerung structurell identischer Gruppirungen zurückzuführen sein.“

G. Oddo und G. Ampola[2]). Ueber die Beständigkeit einiger Diazoniumverbindungen. — Für die Salze wird die Formel Ph—N≡N—R begründet.

H. N. Stokes[3]) vergleicht das Verhalten der Tri- (I.) und Tetrametaphosphiminsäure (II.), sowie ihrer Chlorderivate (III. und IV.)



[1]) Ann. Chem. 292, 340—358. — [2]) Gazz. chim. ital. 26 [II], 541. — [3]) Americ. chem. J. 18, 780—789.

und meint, dafs der Grund für die gröfsere Beständigkeit der Säure II. und des Nitriles III. auf „räumliche Betrachtungen" zurückzuführen ist. Die Ringschemate zeigen, dafs die *Nitril*form im sechsgliedrigen Ring beständiger sein kann als im achtgliedrigen, während für die Hydroxylform das umgekehrte gilt.

F. Reizenstein[1]) wirft gelegentlich seiner Studien „über einige Metallsalze mit organischen Basen" (Pyridin, Chinolin) verschiedene Fragen auf in Betreff der Werner'schen Coordinationszahlen (s. 1895), die im Auszug nicht wieder gegeben werden können. Einwände gegen „Werner's Stereochemie" sind auch in der VII. Abhandlung von S. M. Jörgensen[2]): „Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen" enthalten; ferner in der VIII. Abhandlung desselben Autors[3]), der aufserdem u. a. folgende Schlüsse aus den neuen Versuchen zieht:

1. Die von Werner angegebenen Unterschiede reichen nicht hin, um die Existenz eines zweiten Triamminnitrits (s. 1895) zu beweisen.

2. Die Verbindung $X_3Co(NH_3)_3$, in der nicht alle $3X = NO_2$ sind, steht im Widerspruch mit Werner's Satz[4]): dafs in solchen Verbindungen überhaupt kein negativer Complex mehr das Verhalten eines Iones zeigt.

Specielle Fälle.

1. **Bestandtheile: C, H.** $C_{14}H_{12}$, *Stilben*. Schmelzpunkt 124°. Aus dem Dibromid durch benzolsulfinsaures Natrium oder Natriumphenylmercaptid. R. Otto[5]). — Magnetische Rotation: W. H. Perkin[6]).

2. **Bestandtheile: C, H, Cl.** $C_{12}H_{10}Cl_2$, *Tolandichloride*. Refraction und Dispersion. J. W. Brühl[7]). — C_2Cl_6, *Perchloräthan*. Die rhombische Modification geht zwischen 45,1 bis 46,6° in die trikline, diese bei 43,1° wieder in erstere und bei 71,1° in die reguläre über, ebenso umgekehrt. W. Schwarz[8]).

3. **Bestandtheile: C, H, Br.** C_4H_7Br, *Monobrompseudobutylene*. Refraction und Dispersion. J. W. Brühl[9]). — $C_{14}H_{12}Br_2$, *Stilbenbromid*. Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium, von

---

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 254—263. — [2]) Daselbst, S. 416—453. — [3]) Daselbst 13, 172—190. — [4]) Daselbst 8, 176. — [5]) J. pr. Chem. 53, 3. — [6]) Chem. Soc. J. 69, 1151, 1246; Zeitschr. physik. Chem. 21, 651. — [7]) Ber. 29, 2904. — [8]) Zeitschr. Kryst. 25, 614 (Ref.). — [9]) Ber. 29, 2904.

Natriumphenylmercaptid. R. Otto[1]). — $C_{14}H_{10}Br_2$, *Tolandibromid*. Einwirkung derselben Agentien[2]). — CBr_4, *Tetrabromkohlenstoff*. Die Umwandlung in die reguläre Modification und umgekehrt erfolgt präcise bei 46,1°. W. Schwarz[3]). — $C_6H_{10}Br_4$, *Tetrabromhexan*. — $CH_3.CH_2.CHBr.CHBr.CHBr.CH_2Br$. Zwei stereoisomere Modificationen: a) rechtwinklige Prismen, Schmelzpunkt 91 bis 92°; b) bei —20° flüssig. Letzteres in größerer Menge entstanden als ersteres bei der Einwirkung von Brom auf Hexadien 1, 3. H. Fournier[4]). — $C_6H_6Br_6$, *Benzolhexabromide*. W. R. Orndorff und V. A. Howells[5]) trennten die zwei nach der Analogie der Hexachloride zu erwartenden Isomeren: α) = trans, Schmelzpunkt 212 bis 215°, monokline Krystalle; Winkelmessungen; β) = cis, Schmelzpunkt 253°, reguläre Krystalle, Angabe der Flächen. Die Krystalle zeigen im Gegensatz zu denen des entsprechenden hexagonalen Hexa*chlorids* keine Spur von Doppelbrechung. Diese Modification ist schwerer löslich und geht quantitativ in Tribrombenzol über, wenn sie mit alkoholischem Kali erhitzt wird.

4. **Bestandtheile: C, H, O.** C_4H_6O, *Crotonaldehyd* wurde von Er. Charon[6]) durch Oxydation mit Silberoxyd bei niedriger Temperatur in die niedrig schmelzende Crotonsäure verwandelt. Der Aldehyd ist daher einheitlich und besitzt die cis-Configuration $\begin{matrix} H.C.CH_3 \\ H.\ddot{C}.CHO \end{matrix}$. — $C_4H_6O_2$, *Crotonsäuren*. W. Autenrieth[7]) schließt aus seinen Versuchen über *Derivate* der beiden Crotonsäuren, daß dieselben nicht structurisomer sein können. Molekulares Lösungsvolumen von Crotonsäure, Isocrotonsäure, crotonsaurem und isocrotonsaurem Natrium. J. Traube[8]). — $C_9H_{16}O_2$, *Hexahydroxylylsäuren*. Versuche, die Isomeren dieser Constitution darzustellen und ihre α-Bromderivate in Campholsäure überzuführen, sind von W. A. Noyes[9]) begonnen.

$$\begin{matrix} CH_3—CH—CH_2—CH—CH_3 \\ \quad | \qquad\qquad | \\ \quad CH_2—CH_2—CH—COOH \end{matrix}$$

— $C_6H_6O_2$, *Brenzcatechin*. Krystallographisches über die stabile rhomboëdrische und die labile monokline Modification. F. Garelli[10]). — $C_9H_8O_2$, *Zimmt-* und *Allozimmtsäure*. Refraction und Dispersion. J. W. Brühl[11]). — Allozimmtsäure: Vervoll-

---

[1]) J. pr. Chem. 53, 3. — [2]) Daselbst, S. 8—19. — [3]) Zeitschr. Kryst. 25, 614 (Ref.). — [4]) Bull. soc. chim. 15, 403. — [5]) Americ. chem. J. 18, 312—319. — [6]) Compt. rend. 122, 533. — [7]) Ber. 29, 1645. — [8]) Ann. Chem. 290, 67, 68. — [9]) Americ. chem. J. 18, 691. — [10]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 75—76. — [11]) Ber. 29, 2905.

ständigung der krystallographischen Angaben. A. Fock[1]). — Molekulares Lösungsvolumen. J. Traube[2]). — Zimmtsaures und allozimmtsaures Natrium: molekulares Lösungsvolumen[2]). — $C_{10}H_{10}O_2$, *Zimmt-* und *Allozimmtsäuremethylester.* Refraction und Dispersion. J. W. Brühl[3]). — $C_{11}H_{12}O_2$, *Zimmtsäureäthylester.* Magnetische Drehung, W. H. Perkin[4]); Refraction und Dispersion (auch vom Allo-Ester). J. W. Brühl[5]). — $C_{22}H_{34}O_2$, *Aethansäurecampherpinacolinester.* α) Schmelzpunkt 74°; β) Schmelzpunkt 109°; E. Beckman[6]) läfst es unentschieden, ob Stereo- oder Structurisomerie vorliegt. — $C_{11}H_{10}O_2$, *Cinnamylidenessigsäure.* — $C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH$. Refraction und Dispersion (auch von der Alloform), J. W. Brühl[7]). — $C_5H_6O_3$, *Brenzweinsäureanhydrid.* Magnetische Drehung, W. H. Perkin[8]). — $C_6H_8O_3$, sym. *Dimethylbernsteinsäureanhydride.* Trans (Para), Schmelzpunkt 43°; Cis (Anti), Schmelzpunkt 88°. Verhalten der Anhydride und Säuren zu Essigsäureanhydrid in der Hitze. Trans geht unter verschiedenen Umständen in Cis über. W. A. Bone und W. H. Perkin jun.[9]). — $C_7H_{10}O_3$, *Trimethylbernsteinsäureanhydrid.* Schmelzpunkt annähernd bei 31°; Siedepunkt 101° bei 10 bis 11 mm und 120° Badtemperatur. Aus Malonester und aus Camphoronsäure erhalten und als identisch erkannt. J. Bredt, E. Arntz und A. Helle[10]). — $C_8H_{12}O_3$, *Methylisopropylbernsteinsäureanhydride.* Trans: Schmelzpunkt 46°; Siedepunkt 140 bis 145° (20 mm). Cis: Oel; Siedepunkt 138 bis 140° (25 mm). W. H. Bentley, W. H. Perkin jun., J. F. Thorpe[11]). Vergl. die Säuren $C_8H_{14}O_4$. — $C_9H_{14}O_3$, sym. $\alpha\alpha_1$-*Diäthylglutarsäureanhydrid.* Oel; Siedepunkt 282 bis 284°, dessen Einheitlichkeit zweifelhaft blieb. K. Auwers[12]). — $C_4H_2O_3$, *Maleïnsäureanhydrid.* Krystallographischer Vergleich mit Bernsteinsäureanhydrid. F. Garelli[13]). — *Maleïnsäureanhydrid* giebt mit Methylamin Methylmaleïnaminsäure, vom Schmelzpunkt 149°, mit Aethylamin Aethylmaleïnaminsäure, vom Schmelzpunkt 126°, mit Benzylamin Benzylmaleïnaminsäure, vom Schmelzpunkt 138°. A. Piutti und E. Giustiniani[14]). — $C_5H_4O_3$, *Citraconsäureanhydrid.* Magnetische

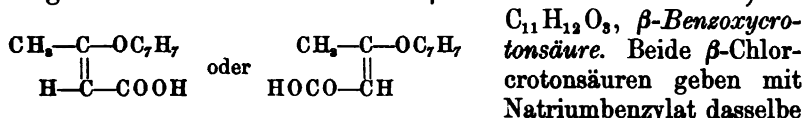
```
CH3.CH—CO
    |    >O
C3H7—CH—CO

C2H5—CH—CO
     |    \
     CH2   O
     |    /
C2H5—CH—CO
```

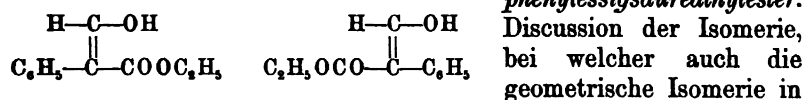
---

[1]) Zeitschr. Kryst. 25, 34. — [2]) Ann. Chem. 290, 68. — [3]) Ber. 29, 2905. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 570. — [5]) Ber. 29, 2905. — [6]) Ann. Chem. 292, 29. — [7]) Daselbst, S. 2905. — [8]) Chem. Soc. J. 69, 1237; Zeitschr. physik. Chem. 21, 569. — [9]) Chem. Soc. J. 69, 265. — [10]) Ann. Chem. 292, 116. — [11]) Chem. Soc. J. 69, 280. — [12]) Ann. Chem. 292, 208. — [13]) Gazz. chim. ital. 26, [I] 77. — [14]) Daselbst, S. 431.

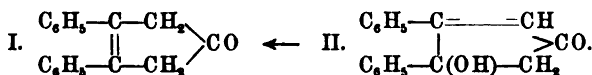
Drehung. W. H. Perkin[1]). — $C_7H_6O_3$, *Furfuracrylsäure:* $C_4H_3O.CH:CH.COOH$. Molekulares Lösungsvolumen der Säure, ihrer Alloform und der Natriumsalze. J. Traube[2]). — $C_{10}H_{12}O_3$, *o-Methoxyphenylacrylsäuremethylester:* $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.COOCH_3$. Magnetische Rotation der α- und β-Form. W. H. Perkin[3]). — $C_{11}H_{12}O_3$, *β-Benzoxycrotonsäure.* Beide β-Chlorcrotonsäuren geben mit Natriumbenzylat dasselbe



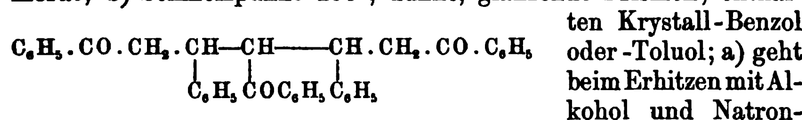
Benzylproduct, Schmelzpunkt 121,5 bis 122°, dessen Raumformel noch unentschieden ist. W. Autenrieth[4]). — $C_{11}H_{12}O_3$, *Formylphenylessigsäureäthylester.* Discussion der Isomerie, bei welcher auch die geometrische Isomerie in



Betracht gezogen, aber nicht für wahrscheinlich erklärt wird. W. Wislicenus[5]), vergl. auch J. W. Brühl[6]). — $C_{16}H_{10}O_3$, *Diphenylmaleïnsäureanhydrid* (Schmelzpunkt 156°) wurde von F. R. Japp und G. D. Lander[7]) bei der Oxydation des Diphenylcyklopentenons (I.) erhalten, welches bei der partiellen Reduction des Anhydroacetonbenzils (II.) entsteht:



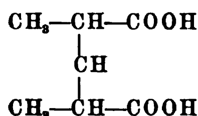
$C_{38}H_{32}O_2$, *Dibenzaltriacetophenon.* a) Schmelzpunkt 198°, Conglomerat; b) Schmelzpunkt 256°, dünne, glänzende Prismen; enthalten Krystall-Benzol oder -Toluol; a) geht beim Erhitzen mit Alkohol und Natronlauge in b) über.



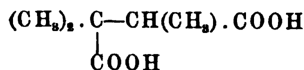
— St. v. Kostanecki und G. Rossbach[8]) erörtern die Möglichkeit der Stereomerie, da obige Formel zwei Isomere erwarten lasse. Es müſsten aber *drei* inactive existiren![9]) — $C_4H_6O_4$, *Bernsteinsäure.* Th. Salzer[10]) wirft die Frage auf, ob die beiden Salze $Ca\overline{A} + 3H_2O$ der fumaroiden, $Ca\overline{A} + H_2O$ der maleïnoiden Form angehören und hält für das wasserfreie

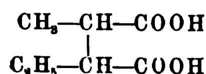
[1]) Chem. Soc. J. 69, 1237; Zeitschr. physik. Chem. 21, 569. — [2]) Ann. Chem. 290, 68, 69. — [3]) Chem. Soc. J. 69, 1247. — [4]) Ber. 29, 1646. — [5]) Ann. Chem. 291, 150 ff. — [6]) Daselbst, S. 225. — [7]) Chem. News 73, 254. — [8]) Ber. 29, 1491. — [9]) Daselbst, S. 617. — [10]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 449.

Baryumsalz die maleïnoide Form für die begünstigtere. Vergl. unten bei den Ringsystemen die 10. Classe. — $C_6H_{10}O_4$, sym. *Dimethylbernsteinsäuren*. Flüchtigkeit im Dampfstrom: Anti > Para. K. Auwers und F. Schlosser[1]). — Trans (Para): Schmelzpunkt 209°; Cis (Anti): Schmelzpunkt 129°. Darstellung aus $\alpha_1\alpha$-Dimethylcyanbernsteinsäureester, aus Methylmalonester und Brompropionester. Die Trennung der isomeren Säuren erfolgt durch fractionirte Krystallisation der Calciumsalze. Das schon von anderen Forschern aufgeklärte Verhalten gegen Salzsäure und in der Hitze wurde ohne wesentliche neue Ergebnisse wiederholt studirt. W. A. Bone und W. H. Perkin jun.[2]). — $C_7H_{14}O_4$, sym. *Dimethylglutarsäuren*. Flüchtigkeit mit Dampf. K. Auwers[3]).



— Derselbe Autor theilt mit, dafs die von Reformatzky[4]) aus Brompropionester und Ameisensäureester und Reduction der entstehenden Dimethyloxyglutarsäure erhaltene Säure (Schmelzpunkt 145 bis 145,5°) nicht Dimethylglutarsäure, sondern eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Säure, $C_7H_{10}O_4$, ist. — W. H. Bone und W. H. Perkin jun.[5]) trennten die bei 105 bis 107° schmelzende Säure in die zwischen 140 bis 141° schmelzende trans-Form und in die bei 125 bis 127° schmelzende cis-Form, indem sie Acetylchlorid einwirken liefsen. Das Einwirkungsproduct wurde mit Benzol gewaschen; es hinterblieb die nicht anhydrirte trans-Säure, während das cis-Anhydrid in Lösung ging. Letzteres lieferte die cis-Säure. Gleiche Mengen dieser beiden Säuren gemischt, ergaben wieder ein Product vom Schmelzpunkt 104 bis 108°. — $C_7H_{14}O_4$, *Trimethylbernsteinsäure*. Krystallmessung, Schmelzpunkt; Identität mit der aus Camphoronsäure gebildeten. J. Bredt, E. Arntz und A. Helle[6]). — Ferner K. Auwers[7]), Schmelzpunkt 151 bis 152°. Flüchtigkeit im Dampfstrom. K. Auwers und J. Schlosser[8]). — $C_7H_{14}O_4$, sym. *Methyläthylbernsteinsäuren*. Schmelzpunkt 179 bis 180° der Para (= h)-Säure; Schmelzpunkt 97 bis 98° (?) der Meso (= n)-Säure. Flüchtigkeit im Dampfstrom. K. Auwers[9]). — Die Säure vom



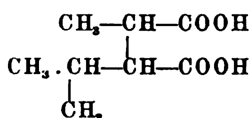


[1]) Ann. Chem. 292, 160. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 253—268. — [3]) Ann. Chem. 292, 160. — [4]) Ber. 28, 3264. — [5]) Chem. Soc. J. 69, 268. — [6]) Ann. Chem. 292, 116. — [7]) Daselbst, S. 142. — [8]) Daselbst, S. 160. — [9]) Daselbst, S. 140 ff.; 160.

Schmelzpunkt 174 bis 175° wurde durch Verseifung des aus Citraconsäureester, Zink und Jodäthyl erhaltenen Esters (Siedepunkt 235 bis 237°) gewonnen. A. Michael[1]). — $C_7H_{14}O_4$, *α-Methyladipinsäure*. Die neben der Säure vom Schmelzpunkt 63 bis 64° auftretende ölige Isomere hat sich als α-β-Dimethylglutarsäure erwiesen. C. Montemartini[2]). —

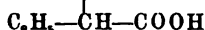


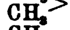
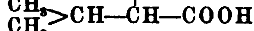
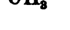

$C_8H_{16}O_4$, *Methylisopropylbernsteinsäuren*. cis: Schmelzpunkt 125 bis 126°; trans: Schmelzpunkt 174 bis 175°. — Durch Verseifung des Einwirkungsproductes von α-Bromisovaleriansäureäthylester auf Natriummethylmalonsäurediäthylester in *Xylol*. Der in *alkoholischer* Lösung entstehende Ester lieferte nur die cis-Säure. Die aus Isopropyläthenyltricarbonsäuretriäthylester und Jodmethyl in alkoholischer Lösung entstandenen Körper liefern obige Säuren. Beim Erhitzen mit Salzsäure gehen beide Säuren theilweise in einander über. Die cis-Säure giebt beim Destilliren oder Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das ihr entsprechende ölige cis-Anhydrid. Die trans-Säure geht beim Destilliren unter vermindertem Druck oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das trans-Anhydrid vom Schmelzpunkt 46° über. Letzteres wandelt sich beim Kochen an der Luft oder beim Destilliren in das cis-Anhydrid um. — W. H. Bentley, W. H. Perkin jun. und J. F. Thorpe[3]). —



$C_9H_{16}O_4$, sym. *$\alpha\alpha_1$-Diäthylglutarsäuren*. a) Schmelzpunkt 118 bis 119°, b) Schmelzpunkt 76 bis 78°. Löslichkeit, elektrisches Leitvermögen, Trennungsversuche. K. Auwers[4]). — $C_{10}H_{20}O_4$, *Diisopropylbernsteinsäure*. Im Gegensatz zu anderen symmetrisch disubstituirten Bernsteinsäuren existirt nur *eine* Modification. Schmelzpunkt 178 bis 182°. Elektrisches Leitvermögen auffallend hoch: 0,3. Giebt leicht Anhydrid. Darstellung nach Hell und Mayer[5]) aus o-Bromisovaleriansäureester und Silber. — Umlagerungsversuche *erfolglos*, ebenso die Bromirung. K. Auwers und F. Schlosser[6]). — $C_4H_4O_4$, *Fumar-* und *Maleïnsäure*, HOCO.CH:CH.COOH. Bei der *elektro-*





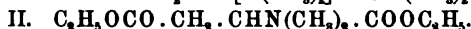
[1]) Ber. 29, 1791. — [2]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 271. — [3]) Chem. Soc. J. 69, 270—287. — [4]) Ann. Chem. 292, 207 ff. — [5]) Ber. 22, 48. — [6]) Ann. Chem. 292, 162—175.

lytischen Dissociation wurden für die auftretende *Wärmetönung* folgende Werthe ermittelt: Fum. + 970 cal., Mal. + 846 cal. F. S. Kostright [1]). Den Krystallwassergehalt des fum. Ba + $3 H_2O$; fum. Ca + $3 H_2O$, der mal. Ba + H_2O; mal. Ca *ohne* H_2O besprach Th. Salzer [2]). Fumarsaures Natrium: molekul. Lösungsvolumen. J. Traube [3]). Fumarsaures Hydroxylamin: monokline, glänzende Krystalle. Darstellung, Zersetzung. S. Tanatar [4]). Maleïnsäure und Na-Salz: molek. Lösungsvolumen. J. Traube [5]). — $C_5H_6O_4$, *Mesa-*, *Citraconsäure*, HOCO.CH:C(CH_3).COOH. Wärmetönung der elektrolytischen Dissociation: Mesa + 518 cal., Citra + 522 cal. F. S. Kostright [6]). — Molekulares Lösungsvolumen der Säure und der Natriumsalze. J. Traube [7]). — $C_6H_8O_4$, *Fumarsäuremonoäthylester*, HOCO.CH:CH.CO.O.C_2H_5. Giebt mit Methylamin Methylasparaginsäure vom Schmelzpunkt 133 bis 134°. A. Piutti und E. Giustiniani [8]). — $C_6H_8O_4$, *Dimethylfumarsäure* = Methylmesaconsäure. R. Fittig [9]) theilt mit, dafs im Gegensatz zu der Angabe Delisle's [10]) Pyrocinchonsäure (Dimethylmaleïnsäureanhydrid) durch Erhitzen mit Natronlauge in das Salz der isomeren Dimethylfumarsäure (= Methylmesaconsäure) übergeht.

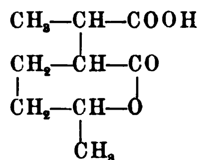
```
CH3—C—COOH
    ||
HOCO—C—CH3
```

Diese bildet lange, federförmig gruppirte Nadeln, Schmelzpunkt 240°. Ba-Salz. Daneben entsteht Methylitaconsäure. Schmelzpunkt 150 bis 151°. — $C_8H_{12}O_4$, *Fumarsäurediäthylester*. Aethyljodid und Zink liefern Aethylbernsteinsäureester. A. Michael [11]). Dimethylamin giebt nach Körner und A. Menozzi [12]) Tetramethylasparagin (I) und Dimethylaminbernsteinsäureester (II):


I. HOCO.CH_2.CH[N(CH_3)$_2$].CON(CH_3)$_2$

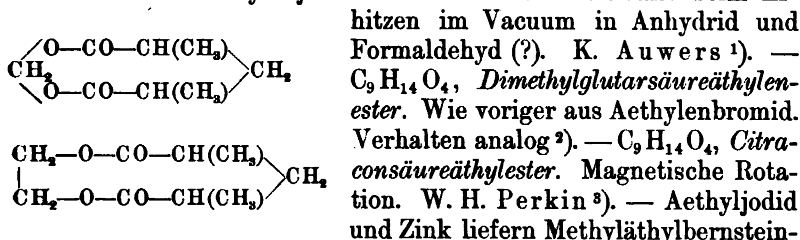

II. C_2H_5OCO.CH_2.CHN(CH_3)$_2$.COOC_2H_5.

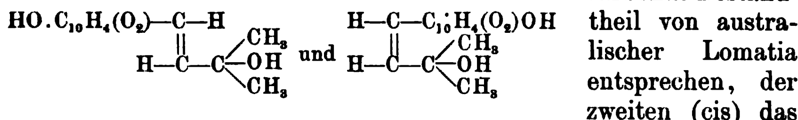
$C_8H_{12}O_4$, *Methylcarbocaprolactonsäuren*. a) Para: wohlausgebildete Prismen, Schmelzpunkt 140 bis 141° — Ba-Salz. b) Meso: Nadelförmige Krystalle, Schmelzpunkt 60 bis 68°. Ba-Salz. Aus beiden Methylallylbernsteinsäuren entstehen obige *beide* Säuren, und zwar circa 20 Proc. Para- und 80 Proc. Mesosäure. E. Hjelt [13]). — $C_8H_{12}O_4$, *Dimethyl-*

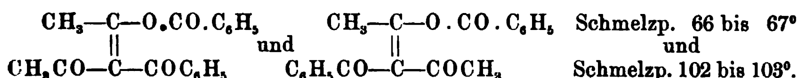


[1]) Americ. chem. J. 18, 365—371. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 441. — [3]) Ann. Chem. 290, 69. — [4]) Ber. 29, 1477—1479. — [5]) Ann. Chem. 290, 69. — [6]) Americ. chem. J. 18, 365—371. — [7]) Ann. Chem. 290, 69. — [8]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 433. — [9]) Ber. 29, 1842. — [10]) Ann. Chem. 269, 91. — [11]) Ber. 29, 1791. — [12]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [1], 457. — [13]) Ber. 29, 1860.

glutarsäuremethylenester. Ester der fumaroïden Säure aus dem Silbersalz mit Methylenjodid. Gelbliches Oel. Zerfällt beim Erhitzen im Vacuum in Anhydrid und Formaldehyd (?). K. Auwers [1]). — $C_9H_{14}O_4$, *Dimethylglutarsäureäthylenester.* Wie voriger aus Aethylenbromid. Verhalten analog [2]). — $C_9H_{14}O_4$, *Citraconsäureäthylester.* Magnetische Rotation. W. H. Perkin [3]). — Aethyljodid und Zink liefern Methyläthylbernsteinsäureester. A. Michael [4]). — $C_4H_2O_4$, *Fumarsäuresuperoxyd.* Weifses Pulver aus dem Chlorid mit Natriumsuperoxydhydrat. Verpufft bei 80°. L. Vanino und E. Thiele [5]). — $C_8H_6O_4$, *Phtalsäure.* C. Gräbe [6]) konnte trotz vieler Versuche die β-Modification von Howe [7]) nicht erhalten, ebenso H. L. Wheeler [8]). — $C_{15}H_{14}O_4$, *Lomatiol.* Der ersten Configuration (trans) soll das *Lomatiol*, der färbende Bestandtheil von australischer Lomatia entsprechen, der zweiten (cis) das Isolomatiol. Letzteres entsteht nach Rennie [9]) aus Dehydrolapachon beim Behandeln mit heisser, wässriger Kalilauge. S. C. Hooker [10]). — $C_{19}H_{16}O_4$, *Benzoat* des *Benzoyldiacetylmethans.*

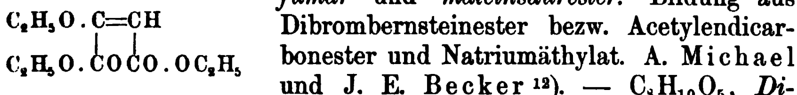






Schmelzp. 66 bis 67° und Schmelzp. 102 bis 103°.

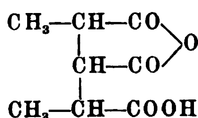
L. Claisen [11]) discutirt die Zulässigkeit dieser Raumformeln für die Erklärung der Leichtigkeit, mit welcher das niedriger schmelzende in das höher schmelzende Isomere übergeht. — $C_{10}H_{16}O_5$, *Aethoxyfumar-* und *-maleïnsäurester.* Bildung aus Dibrombernsteinester bezw. Acetylendicarbonester und Natriumäthylat. A. Michael und J. E. Becker [12]). — $C_8H_{10}O_5$, *Dimethyltricarballylanhydrosäuren.* a) Schmelzpunkt 111 bis 113°, aus der Säure Schmelzpunkt 203 bis 204° mit Acetylchlorid, liefert



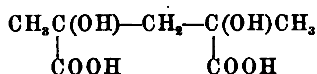
---

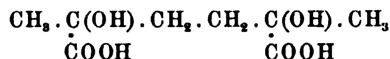
[1]) Ann. Chem. 292, 202. — [2]) Daselbst, S. 203. — [3]) Chem. Soc. J. 69, 1237; Zeitschr. physik. Chem. 21, 569. — [4]) Ber. 29, 1791. — [5]) Daselbst, S. 1726. — [6]) Daselbst, S. 2802—2807. — [7]) Americ. chem. J. 18, 390. — [8]) Daselbst, S. 829. — [9]) Chem. Soc. J. 67, 649, 784. — [10]) Daselbst 69, 1382. — [11]) Ann. Chem. 291, 109. — [12]) Ber. 29, 1792—1793.

diese Säure zurück; b) dicke, zähe Masse, aus der Säure Schmelzpunkt 203 bis 204° durch Erhitzen auf 210°, liefert die Säure Schmelzpunkt 146 bis 147°; c) Schmelzpunkt 129 bis 130°, aus der Säure Schmelzpunkt 174 bis 175° mit Acetylchlorid, liefert diese Säure zurück; d) zähe, wasserklare Masse, aus der Säure Schmelzpunkt 175 bis 176° bei 200°, liefert diese Säure zurück; e) Schmelzpunkt 117 bis 119°, rosettenartige Nädelchen, aus der Säure Schmelzpunkt 148 bis 149° mit Acetylchlorid, liefert diese Säure zurück; f) zähe, durchsichtige Masse, aus der Säure Schmelzpunkt 148 bis 149°, liefert diese Säure zurück. N. Zelinsky und N. Tschernoswitow[1]).

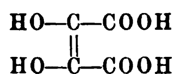


— $C_7H_{12}O_6$, *Dioxydimethylglutarsäure.* K. Auwers[2]) wies nach, dafs die aus Acetylaceton (N. Zelinsky[3]) und aus Dibromdimethylglutarsäure (Auwers, Jackson und Kauffmann[4]) dargestellten Säuren (Schmelzpunkt 103 bis 104°) identisch sind, dafs aber die von Zelinsky angegebene Enantiomorphie der triklinen Krystalle unentschieden bleibt. — $C_8H_{14}O_6$, *Dimethyldioxyadipinsäuren.* a) Schmelzpunkt 212°, schwer löslich; b) Schmelzpunkt 191 bis 192°, leichter löslich. Darstellung aus Acetylaceton, Blausäure etc. Leitvermögen; b) kann auch ein Gemisch sein. N. Zelinsky und W. Isajew[5]).





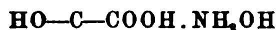
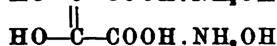
— $C_4H_4O_6$, *Dihydroxyfumar-* und *-maleïnsäure.* H. J. H. Fenton[6]) machte ausführliche Mittheilung über die Säure, welche aus Weinsäure bei der Oxydation mit Eisensalzen entsteht[7]), und erklärt dieselbe nach ihrem Verhalten zu Säurechloriden als Dioxymaleïnsäure. Die Dioxyfumarsäure entsteht aus ihrer Isomeren, wenn dieselbe in Eisessiglösung mit Bromwasserstoff behandelt wird. Die beiden Säuren geben mit Eisenchlorid und Alkali die gleiche Färbung, ihr Verhalten beim Erhitzen ist dasselbe, ihre Löslichkeit scheint gleichfalls dieselbe zu sein. Die maleïnoide Form krystallisirt in diamantförmigen (?) Platten, die fumaroide in Prismen oder Nadeln. Beide Säuren verlieren ihre 2 Mol. Krystallwasser beim Erhitzen, wobei

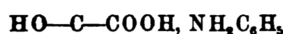
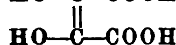


---

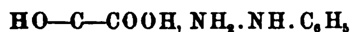
[1]) Ber. 29, 333—339. — [2]) Ann. Chem. 292, 203. — [3]) Ber. 24, 4014. — [4]) Ber. 23, 1614; 25, 3244. — [5]) Daselbst, S. 819. — [6]) Chem. Soc. J. 69, 546—562. — [7]) Daselbst 65, 899; 67, 48, 774.

amorphe Pulver entstehen. Aus den wässrigen Lösungen der letzteren krystallisiren wieder die ursprünglichen Formen aus. Das saure Anilinsalz der trans-Säure scheint beständiger zu sein als das der cis-Säure. — Dioxymaleïnsaures Hydroxylamin. Aus der Säure und Hydroxylamin. Schmelzpunkt 115 bis 117° unter explosiver Zersetzung. — H. J. H. Fenton [1]). — Saures dioxymaleïnsaures Anilin. Aus den Componenten. Schmelzpunkt 138,5° unter Zersetzung. Die wässrige Lösung zersetzt sich in der Kälte leicht, rascher beim Kochen zu einem gelben Körper. H. J. H. Fenton [2]). — Dioxymaleïnsaures Anilin. Aus den Componenten. Amorph. Schmelzpunkt 140 bis 141° unter Zersetzung. H. J. H. Fenton [3]). — Dioxymaleïnsaures Phenylhydrazin. Schmelzpunkt 140° aus der Säure mit Phenylhydrazin; flache, schiefwinklige Tafeln, zersetzt sich allmählich, schneller beim Erhitzen. H. J. H. Fenton [4]). —

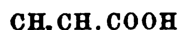
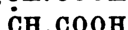
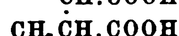


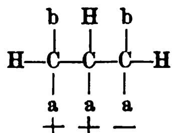
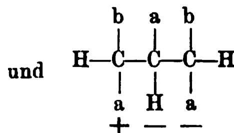

$C_8H_{12}O_6$, *Dioxymaleïnsäureäthylester.* Aus der Säure mit Bromwasserstoff in absolut *ätherischer* Lösung, oder mit Chlorwasserstoff, Alkohol und Essigsäureanhydrid. Schmelzpunkt 72 bis 73°. Sehr dünne, schiefe Prismen. H. J. H. Fenton [5]). —

HO—C—CO.OC$_2$H$_5$
‖
HO—C—CO.OC$_2$H$_5$

$C_8H_{12}O_6$, *Dimethyltricarballylsäuren.* Aus Cyanessigester und Brompropionester. a) Schmelzpunkt 203 bis 204°, asymmetrische Prismen; b) Schmelzpunkt 175 bis 176°, strahlenförmig gruppirte Nadeln; c) Schmelzpunkt 148 bis 149°, dünne Nadeln. Darstellung, Trennung, Anhydrisirung, Uebergang. N. Zelinsky und N. Tschernoswitow [6]). Leitvermögen [7]). Die „Stereostructur" denkt sich N. Zelinsky folgendermaſsen ($a = COOH$; $b = CH_3$):

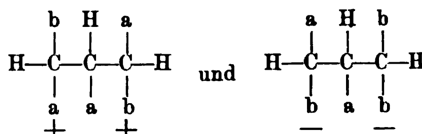




Maleïnoide.
Schmelzpunkt 148 bis 149° und 175 bis 176°.

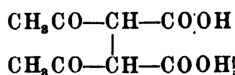

und


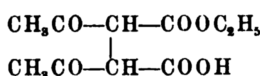
[1]) Chem. Soc. J. 69, 549. — [2]) Daselbst, S. 552. — [3]) Daselbst, S. 553. — [4]) Daselbst, S. 548. — [5]) Daselbst, S. 554. — [6]) Ber. 29, 333—339. — [7]) Daselbst, S. 617.

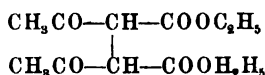
Fumaroide.
Schmelzpunkt 203 bis 204°.

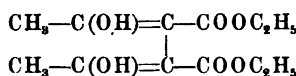


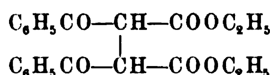
$C_6H_6O_6$, *Aconitsäure*, HO.CO.CH:C(COOH).CH_2.COOH. Isomere Aconitsäuren aus Chlorfumar- und Chlormaleïnsäureester und Natriumacetessigester darzustellen gelang nicht: S. Ruhemann und E. A. Tyler[1]. — $C_8H_{10}O_6$, *Diacetbernsteinsäure*. β-Säure, Schmelzpunkt 160°, γ-Säure, Schmelzpunkt 185 bis 186° aus der β Säure durch concentrirte Schwefelsäure. L. Knorr und J. Schmidt[2]. — $C_{10}H_{14}O_6$, *Diacetbernsteinsäuremonoäthylester*. Schmelzpunkt 150 bis 152° entspricht der sogenannten γ-Säure[3]. — $C_{12}H_{18}O_6$, *Diacetylbernsteinsäureäthylester*. a) β = Para, Schmelzpunkt 88°; b) γ = Anti, Schmelzpunkt 68°; c) δ = Bisoxycrotonsäureester (Enolform). Helles Oel. Darstellung, Eigenschaften, Uebergänge, Configurationsbestimmung. L. Knorr[4]. — $C_{22}H_{22}O_6$, *Dibenzoylbernsteinsäureäthylester*. a) β = Para, Schmelzpunkt 128 bis 130°, b) γ = Anti, Schmelzpunkt 75°; c) δ = Enolform, Schmelzpunkt dickflüssiges Oel. Darstellung, Eigenschaften, Umlagerungen. L. Knorr[5]. — $C_8H_6O_7$, *Diacetyldioxymaleïnsäureanhydrid*. Aus der Säure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, Schmelzpunkt 98°. Hexagonale Tafeln. H. J. H. Fenton[6]. — $C_{18}H_{10}O_7$, *Dibenzoyldioxymaleïnsäureanhydrid*. Aus der Säure mit Benzoylchlorid, Schmelzpunkt 167 bis 168°, rhombische Prismen. H. J. H. Fenton[7]. — $C_{25}H_{22}O_7$, *Acetylaurin*. Es existiren zwei Modificationen, beide optisch inactiv. Schmelzpunkt 144 bis 147° und 170 bis 172°. Letztere

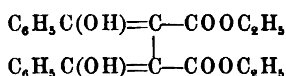


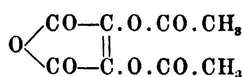


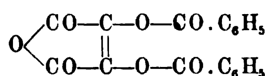












[1]) Chem. Soc. J. **69**, 530. — [2]) Ann. Chem. **293**, 101—106. — [3]) Daselbst, S. 105. — [4]) Daselbst, S. 86—97. — [5]) Daselbst, S. 71—86. — [6]) Chem. Soc. J. **69**, 551—552. — [7]) Daselbst, S. 552.

stabil. Molekulargewicht beider einfach. J. Herzog[1]) discutirt die Möglichkeit der Raumisomerie im Sinne der Symbole ($R = C_6H_4OH$).

$$\begin{matrix} R-O \\ R-O \end{matrix}\!\!>\overset{O}{\overset{|}{C}}-C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH=CH \\ CH=CH \end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} R-O \\ R-O \end{matrix}\!\!>\overset{O}{\overset{|}{C}}-C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH=CH \\ CH=CH \end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\!\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}.$$

Es würde sich hier also für OH und H einerseits, C und O andererseits darum handeln, welche relative Raumlage sie zur Ringebene einnehmen. — $C_{10}H_{12}O_8$, *Diacetyldioxymaleïnsäuredimethylester.* Aus dem Ester mit Acetylchlorid. — Glänzende, schiefe Prismen, Schmelzpunkt 101,5°. H. J. H. Fenton[2]).

$$\begin{matrix} CH_3CO.O.C-CO.O.CH_3 \\ \| \\ CH_3CO.O.C-CO.O.CH_3 \end{matrix}$$

5. **Bestandtheile: C, H, O, Cl.** $C_4H_4OCl_2$, *β-Chlorcrotonsäurechloride.* a) Dieses Chlorid (Oel) geht beim Destilliren fast vollständig in b) (Oel) über. Beide Chloride geben aber eine Reihe isomerer Derivate bei der Einwirkung von Ammoniak, Anilin, Naphtylamin, Natriumphenolat und -naphtolat. W. Autenrieth[3]).

$$a)\ \begin{matrix} CH_3-C-Cl \\ \| \\ H-C-COCl \end{matrix} \qquad b)\ \begin{matrix} CH_3-C-Cl \\ \| \\ ClCO-C-H \end{matrix}$$

— $C_4H_5O_2Cl$, *β-Chlorcrotonsäuren:* $CH_3.CCl:CH.COOH$. W. Autenrieth[4]) beweist, dafs beide Säuren structuridentisch sind, durch das Studium ihrer Derivate und Umsetzungen mit Natriumbenzylat[5]), Natriumbenzyl-Mercaptid[6]). — $C_6H_7O_2Cl$, *Chlorcrotonsäureäthylester.* Beide β-Ester liefern mit Phenylhydrazin identische Reactionsproducte (Pyrazolonderivat), woraus W. Autenrieth[7]) auf die Structuridentität schliefst. — *α-* und *β-Chlorcrotonsäureäthylester.* Einwirkung von activirtem Aluminium. J. H. Wislicenus[8]). — $C_{14}H_{11}ClO_2$, *β-Chlorcrotonsäure-β-naphtylester.*

$$\begin{matrix} Cl-C-CH_3 \\ \| \\ H-C-CO.OC_{10}H_7 \end{matrix} \quad \text{Schmelzpunkt 99 bis 100°} \qquad \begin{matrix} CH_3-C-Cl \\ \| \\ H-C-CO.OC_{10}H_7 \end{matrix} \quad \text{Iso: Schmelzpunkt 67°.}$$

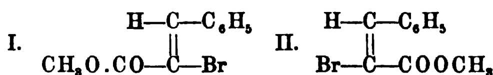
Darstellung, Eigenschaften: W. Autenrieth[9]).

6. **Bestandtheile: C, H, O, Br.** $C_9H_7O_2Br$, *Bromzimmtsäuren:* $C_6H_5.C_2HBr.COOH$. C. Liebermann[10]) erwidert gegenüber A. Michael, dafs die Säure vom Schmelzpunkt 159° zur Allozimmtsäure in directer Beziehung steht; er hält daran fest,

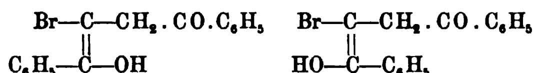
---

[1]) Monatsh. Chem. 17, 197. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 550. — [3]) Ber. 29, 1665—1670. — [4]) Daselbst, S. 1645. — [5]) Daselbst, S. 1646. — [6]) Daselbst, S. 1647—1651. — [7]) Daselbst, S. 1657—1664. — [8]) J. pr. Chem. 54, 59. — [9]) Ber. 29, 1665—1670. — [10]) J. pr. Chem. 53, 255—256.

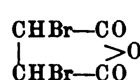
dafs sie maleïnoid sei. A. Michael[1]) erwidert auf die Mittheilungen von E. Erlenmeyer[2]) und C. Liebermann[3]). — $C_{10}H_9O_2Br$, *α-Bromzimmtsäuremethylester.* Ein Gemisch beider Isomeren entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenyldibrompropionsäureester.

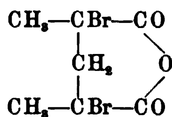


H. Bancke[4]). Der Alloester (II) wird durch Ammoniaklösung in den Ester I umgelagert[5]). Analoge Verhältnisse zeigen die: $C_{11}H_{11}O_2Br$, *α-Bromzimmtsäureäthylester.* — $C_{16}H_{13}O_2Br$, *Bromdiphenacyle.* C. Paal und C. Demeler[6]) discutiren neben anderen Möglichkeiten



obige Stereoisomerietypen für die beiden (Schmelzpunkt 129° und Schmelzpunkt 161°) erhaltenen Körper. — $C_4H_4O_2Br_2$, *α-β-Dibromcrotonsäuren,* $CH_3.CBr:CBr.COOH$. Molekulares Lösungsvolumen der beiden Isomeren (Schmelzpunkt 94 und 120°) und ihrer Natriumsalze. J. Traube[7]). — $C_4H_2O_3Br_2$, *Isodibrombernsteinsäureanhydrid.* Einwirkung von Anilin, p-Toluidin, β-Naphtylamin. K. Auwers, Th. Schiffner und W. Singhof[8]). — $C_7H_8O_3Br_2$, *Dibromdimethylglutarsäureanhydrid.* Schmelzpunkt 94 bis 95°. Einwirkung von Anilin, p-Toluidin, β-Naphtylamin. K. Auwers, Th. Schiffner und W. Singhof[9]).

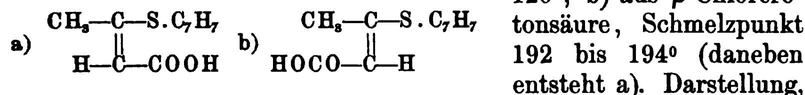




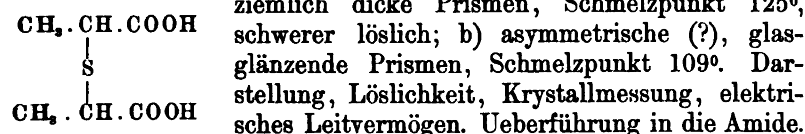
7. **Bestandtheile: C, H, S.** „Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Trithioaldehyde" von E. Wörner siehe oben im allgemeinen Theil über geometrische Isomerie. — $C_{24}H_{24}S_3$, *Trithiotoluylaldehyd.* $[CH_3.C_6H_4.CH—S—]_3$ a) meta: α = cis, Schmelzpunkt 144°; β = trans, Schmelzpunkt 225° (β + 3 C_6H_6). b) para: α = cis, Schmelzpunkt 149 bis 150°; β = trans, Schmelzpunkt 180° (β + 3 C_6H_6). E. Wörner[10]). — $C_{30}H_{36}S_3$, *Trithiocuminaldehyd.* $[C_3H_7.C_6H_4—CH—S—]$ α = cis, Schmelzpunkt 165°; β = trans, Schmelzpunkt 205°, β bindet 3 C_6H_6. E. Wörner[11]).

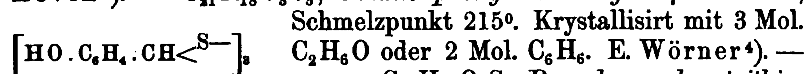
[1]) J. pr. Chem. 54, 107—112. — [2]) Ann. Chem. 287, 1. — [3]) J. pr. Chem. 53, 255—256. — [4]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 129. — [5]) Daselbst, S. 134. — [6]) Ber. 29, 2092—2097. — [7]) Ann. Chem. 290, 68. — [8]) Daselbst, 292, 233. — [9]) Daselbst, S. 231. — [10]) Ber. 29, 151. — [11]) Daselbst, S. 150.

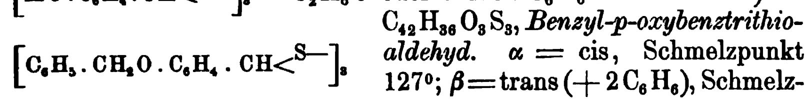
8. **Bestandtheile: C, H, Br, S.** $C_{21}H_{15}Br_3S_3$, *Trithiobrombenzaldehyd.* a) ortho: α = cis, Schmelzpunkt 75°; β = trans, Schmelzpunkt 155° (β + 1 Mol. C_6H_6). b) para: α = cis, Schmelzpunkt 174°; β = trans, Schmelzpunkt 203° (β + C_6H_6). E. Wörner[1]).

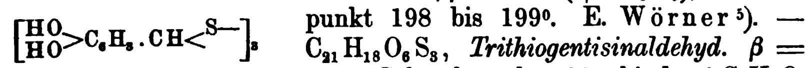


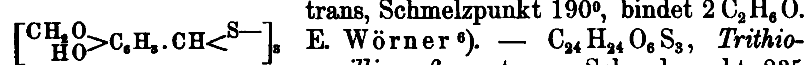
9. **Bestandtheile: C, H, O. S.** $C_{11}H_{12}O_2S$, *β-Thiobenzylcrotonsäure.* a) aus β-Chlorisocrotonsäure Prismen, Schmelzpunkt 120°; b) aus β-Chlorcrotonsäure, Schmelzpunkt 192 bis 194° (daneben entsteht a). Darstellung, Eigenschaft, Umwandlung von b in a, Verhalten. W. Autenrieth[2]). — $C_6H_{10}O_4S$, *Thiodilactylsäure.* a) monosymmetrische, ziemlich dicke Prismen, Schmelzpunkt 125°, schwerer löslich; b) asymmetrische (?), glasglänzende Prismen, Schmelzpunkt 109°. Darstellung, Löslichkeit, Krystallmessung, elektrisches Leitvermögen. Ueberführung in die Amide. Vergebliche Bemühungen zur Spaltung in active Formen. J. M. Lovén[3]). — $C_{21}H_{18}O_3S_3$, *Trithio-p-oxybenzaldehyd.* β = trans, Schmelzpunkt 215°. Krystallisirt mit 3 Mol. C_2H_6O oder 2 Mol. C_6H_6. E. Wörner[4]). — $C_{42}H_{36}O_3S_3$, *Benzyl-p-oxybenztrithioaldehyd.* α = cis, Schmelzpunkt 127°; β = trans (+ 2 C_6H_6), Schmelzpunkt 198 bis 199°. E. Wörner[5]). — $C_{21}H_{18}O_6S_3$, *Trithiogentisinaldehyd.* β = trans, Schmelzpunkt 190°, bindet 2 C_2H_6O. E. Wörner[6]). — $C_{24}H_{24}O_6S_3$, *Trithiovanillin.* β = trans, Schmelzpunkt 235 bis 237°. Enthält 2 Mol. Krystallbenzol. E. Wörner[7]). — $C_{27}H_{30}O_6S_3$, *Trithiomethylvanillin.* α = cis, Schmelzpunkt 168°; β = trans, Schmelzpunkt 220°. β Krystallisirt mit 2 C_6H_6 oder 2 C_4H_4S. E. Wörner[8]). — $C_{27}H_{30}O_6S_3$, *Trithiodimethylgentisinaldehyd.* α = cis, Schmelzpunkt 95 bis 96°; β = trans, Schmelzpunkt 180°, β bindet 2 C_6H_6. E. Wörner[9]). —

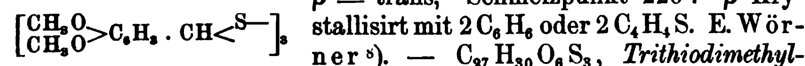


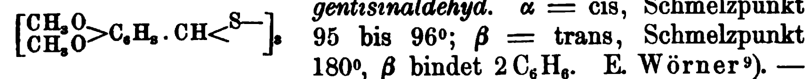












[1]) Ber. 29, 153. — [2]) Daselbst, S. 1647—1651. — [3]) Daselbst, S. 1132—1136. — [4]) Daselbst, S. 141. — [5]) Daselbst, S. 142. — [6]) Daselbst, S. 148. — [7]) Daselbst, S. 143. — [8]) Daselbst, S. 145. — [9]) Daselbst, S. 149.

$[CH_2<^O_O>C_6H_3.CH<^{S-}]_3$ $C_{24}H_{18}O_6S_3$, *Trithiopiperonal.* α = cis, Schmelzpunkt 183°; β = trans, Schmelzpunkt 236°. β krystallisirt mit 3 C_6H_6. E. Wörner[1]). — $C_{45}H_{36}O_9S_3$, *Trithiobenzoylvanillin.* β = trans, Schmelzpunkt 164°. E. Wörner[2]).

$[\substack{CH_3O\\C_6H_5COO}>C_6H_3.CH<^{S-}]_3$

10. **Bestandtheile: C, H, N.** $C_8H_{10}N_2$, *Acetaldehydphenylhydrazon.* a) = β blättrige Krystalle, Schmelzpunkt 66 bis 69°, Siedepunkt 140 bis 150° (20 bis 30 mm). b) = α aus a) durch Natronlauge: lange, prismatische Krystalle, Schmelzpunkt 98 bis 101°. Beide Modificationen gehen in einander, sowie in das structurisomere Azophenyläthyl, $C_6H_5—N=N—C_2H_5$, über. E. Fischer[3]). — $C_{13}H_{10}N_2$, *Carbodiphenylimid,* $C_6H_5.N:C:N.C_6H_5$. C. Schall[4]) hält gegenüber W. von Miller und J. Plöchl[5]) daran fest, dafs die γ-Modification kein Gemisch der α- und β-Form sei, sondern frisch bereitet mindestens eine besondere physikalische Modification der β-Form darstelle. — $C_{26}H_{22}N_4$, *Benzilosazone.* α: Schmelzpunkt 208° aus Benzalphenylhydrazon mit Natriumäthylat und Jod; β: Schmelzpunkt 225° aus α beim Erhitzen mit Phenylhydrazin. G. Minunni und E. Rap[6]).

$CH_3—C—H$
$\quad\ \| $
$\quad N.NHC_6H_5$

$C_6H_5—C=N—NHC_6H_5$
$\qquad\ |$
$C_6H_5—C=N—NHC_6H_5$

11. **Bestandtheile: C, H, N, Br.** $C_7H_3N_3Br_2$, *m-Dibromdiazobenzoylcyanide.* $Br_2C_6H_3.N=N.CN$, Anti- und Synform von A. Hantzsch dargestellt. Refraction und Dispersion, Erörterung der Structurisomeriemöglichkeit. J. W. Brühl[7]).

12. **Bestandtheile: C, H, O, N.** $C_{18}H_{37}ON$, *Aethylpentadecylketoxim,* Schmelzpunkt 42 bis 44°. — $C_{19}H_{39}ON$, *Propylpentadecylketoxim,* Schmelzpunkt 28°. J. Bertrand[8]). — $C_8H_{15}ON$, *Tropin.* Tropin und ψ-Tropin. R. Willstätter[9]) erhielt letzteres durch Reduction des Tropinons, ferner aus ersterem beim Kochen mit Natriumamylat in Amylalkohollösung. Letzteres ist daher das stabilere. Specu-

$C_{15}H_{31}—C—C_2H_5$ / $N—OH.$ $C_{15}H_{31}—C—C_3H_7$ / $N—OH.$

$H.C(—CH_2—CH_2—)(—CH(OH)—CH_2—)(—CH_2—N(CH_3)—)C.H$

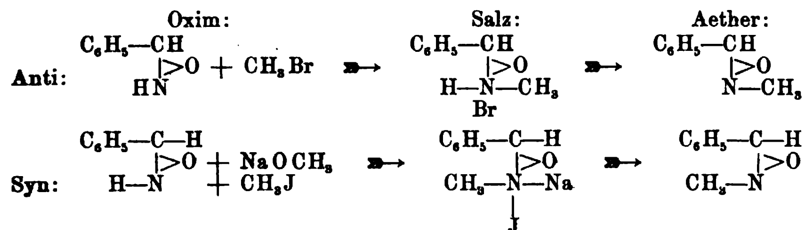
[1]) Ber. 29, 146. — [2]) Daselbst, S. 144. — [3]) Daselbst, S. 793—797. — [4]) J. pr. Chem. 53, 139—143; Ber. 29, 270—271. — [5]) Daselbst 28, 1010. — [6]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 444. — [7]) Ber. 29, 2905, 2912. — [8]) Bull. soc. chim. 15, 767. — [9]) Ber. 29, 936—947.

lationen darüber, ob hier durch verschiedene Lage des OH und CH_3 geometrische Isomerie denkbar ist, werden als verfrüht nicht weiter ausgeführt. Vergl. oben Abschnitt II, optische Isomerie: Alkaloidgruppe. — C_7H_7ON, *Benzaldoxime. Benzantialdoxim*: Schmelzpunkt 34°, Siedepunkt 118 bis 119° (10 mm); 123 bis 124° (14 mm); 128 bis 129° (19 mm); 138 bis 139° (31 mm); 152 bis 153° (53 mm). Chlorhydrat, Schmelzpunkt 103 bis 105°, geht beim Lösen in *syn* über. BrH, JH, FH-Salze konnten nicht isolirt werden, da sie bei 0° in *syn* übergehen.

C_6H_5—C—H
HO—N

— *Benzsynaldoxim*: Chlorhydrat, Schmelzpunkt 66 bis 67°. Bromhydrat: Schmelzpunkt 77 bis 78°; Jodhydrat unbeständig. — Dihydrofluorid: (C_6H_5CHNOH, 2HF). Schmelzpunkt zwischen 50 und 60° unter Zersetzung. Sulfat (C_6H_5CHNOH, H_2SO_4): Oel, welches unterhalb 0° fest wird. — Einwirkung von Phosphorpenta- und trichlorid. C. M. Luxmoore[1]). — C_8H_9ON, *N-Methylbenzaldoxim*, $C_6H_5.CH:N.O.CH_3$. Das aus Benz*anti*-aldoxim und Methylbromid entstehende Isomere schmilzt bei 45 bis 49°. Ch. M. Luxmoore[2]). Das Hydrobromid desselben schmilzt bei 66 bis 67°, ebenso wie dasjenige des N-Methylbenz*syn*-aldoxims von H. Goldschmidt[3]). Die Hydrobromide sind jedoch verschieden, da sie die ihnen entsprechenden Syn- und Antioxime zurückliefern. Die Isomerie der Methyläther giebt Luxmoore durch folgende Symbole wieder:

C_6H_5—C—H
N—OH

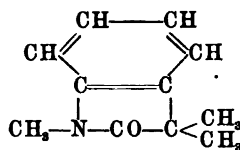


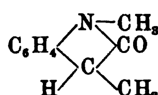
Vergl. hierzu Béhal: „Sur la stéréochimie de l'azote[4])". — $C_{12}H_{17}ON$, *β-Butyraldehydoaminoxylol*. W. v. Miller u. J. Plöchl[5]) erklären die von G. Mozdzynski dargestellten Aldehydbasen aus Acetaldehyd und as-m-Xylidin für stereoisomer im Sinne der Typen $N\begin{smallmatrix}a\\b\\c\end{smallmatrix}$ $N\begin{smallmatrix}a\\c\\b\end{smallmatrix}$. a) Schmelz-

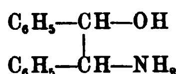
$C_6H_3(CH_3)_2$—N—H
CH—CH_3
CH_2.CHO

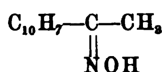
[1]) Chem. Soc. J. 69, 182. — [2]) Daselbst, S. 177, 183. — [3]) Ber. 24, 3808. — [4]) Paris 1896, S. 27. — [5]) Ber. 29, 1462—1472.

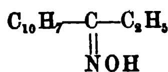
punkt 102°, monokline, kurze Prismen; b) Schmelzpunkt 131°, trikline, lange Prismen. a) ist labil und geht bei der Benzoylirung in die Derivate von b) über. Beide geben das gleiche Oxim. Gegenseitige Ueberführung. Molekulargewicht, Constitutionsbegründung. — $C_{11}H_{13}ON$, *Py-1n-Methyl-3,3 Dimethyl-2-Indolinon.* Existirt in zwei monotropen Modificationen: labil Schmelzpunkt 25°, stabil Schmelzpunkt 50°. Polymerie ist nach der Molekulargewichtsbestimmung ausgeschlossen. K. Brunner[1]). — Bei dem niedrigeren Homologen (Schmelzpunkt 22,5 bis 23°) scheint nur allmähliche Bildung eines *Polymeren* stattzufinden[2]). — $C_{14}H_{15}ON$, *Diphenyloxäthylamin.* E. Erlenmeyer jun.[3]) bezeichnet als das eine der zu erwartenden inactiven Isomeren die Base 161° aus Benzoinoxim und aus Benzilmonoxim, als zweites (inactives) die Base Schmelzpunkt 129 bis 130° aus Benzaldehyd und Glycocoll. Ueber eine dritte „polymorphe" oder isomere Form sind Andeutungen vorhanden (l. c.). — $C_{12}H_{11}ON$, *Methylnaphtylketoxime.* (α: Schmelzpunkt 135 bis 136°; β: Schmelzpunkt 142 bis 143°.) Nur in je einer Modification aufgefunden. L. Rousset[4]). — $C_{13}H_{13}ON$, *Naphtyläthylketoxime.* (α: Schmelzpunkt 57 bis 58°; β: Schmelzpunkt 133°.) Nur in je einer Modification. L. Rousset[5]). — $C_{14}H_{15}ON$, *Naphtylpropylketoxime.* (α: Siedepunkt 206 bis 208° bei 13 mm; β: Schmelzpunkt 89°.) — *Naphtylisopropylketoxime.* (α: Schmelzpunkt 140°, nach dem Erstarren Schmelzpunkt 125°; β: Schmelzpunkt 121 bis 122°[6]). — $C_{15}H_{17}ON$, *Naphtylisobutylketoxime.* (α: Siedepunkt 200 bis 205° bei 10 mm; β: Schmelzpunkt 99°. L. Rousset[7]). — $C_{15}H_{13}ON$, *Benzylidenacetophenonoxim.* Für die beiden Modificationen, Schmelzpunkt 68 und 140° [H. Goldschmidt[8])], nahm A. Claus[9]) Structurisomerie an:

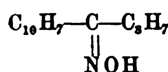


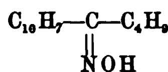




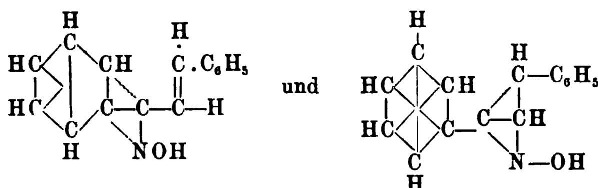




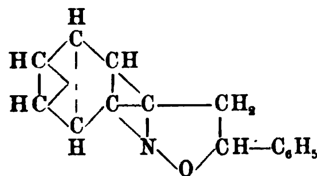




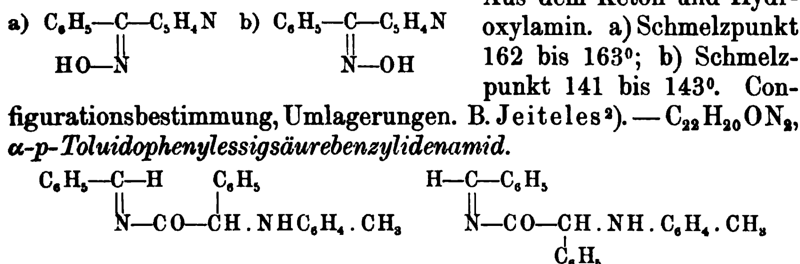
1) Monatsh. Chem. 17, 272 ff. — 2) Daselbst, S. 486. — 3) Ber. 29, 295. — 4) Bull. soc. chim. 15, 61. — 5) Daselbst, S. 63. — 6) Daselbst, S. 66. — 7) Daselbst, S. 70. — 8) Ber. 28, 986. — 9) J. pr. Chem. 54, 405—414.



constatirte aber, dafs die Form vom Schmelzpunkte 68° nach ihrer Reinigung bei 73° schmilzt und α-γ-Diphenyldihydroisoxazol ist:



Das *Oxydations*product dieses Körpers (Schmelzpunkt 140°) ist Diphenyl-Isoxazol und entsteht neben dem Dihydroderivat und zwei Körpern, $C_{15}H_{16}N_2O_2$ (Schmelzpunkt 150 und 218°), deren Constitution noch unaufgeklärt ist. — $C_6H_6ON_2$, *Diazobenzolhydrat*, $C_6H_5N_2OH$. Aus den beiden Kaliumsalzen, $C_6H_5N_2OK$ (Normal und Iso), entsteht durch Kaliumsulfit dasselbe benzoldiazosulfosaure Salz, und zwar das sogenannte E. Fischer'sche. E. Bamberger und E. Kraus[1]). Ueber die Isomerieverhältnisse der Form C_6H_5–N=N–OH s. oben beim allgemeinen Theil über geometrische Isomerie. — $C_{12}H_{10}ON_2$, *β-Phenylpyridylketoxime.*

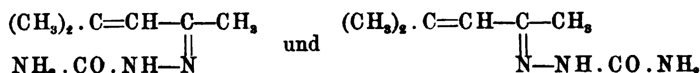


Aus dem Keton und Hydroxylamin. a) Schmelzpunkt 162 bis 163°; b) Schmelzpunkt 141 bis 143°. Configurationsbestimmung, Umlagerungen. B. Jeiteles[2]). — $C_{22}H_{20}ON_2$, *α-p-Toluidophenylessigsäurebenzylidenamid.*

Aus Benzyliden-p-toluidin und Cyankalium entstehen zwei isomere Verbindungen, Schmelzpunkt 197° und Schmelzpunkt 261°, die in einander verwandelbar sind. W. v. Miller und J. Plöchl[3]) halten sie für raumisomer im Sinne obiger Schemata. — $C_{13}H_{12}ON_2$, *Protocatechualdehydphenylhydrazon.* R. Wegscheider[4]) beobachtete zwei Modificationen: α) Schmelzpunkt 175 bis 176°; β) labil, Schmelzpunkt 121 bis 128°. Der Autor discutirt bei dieser Gelegenheit die Frage, ob hier und in den Fällen der

[1]) Ber. 29, 1833. — [2]) Monatsh. Chem. 17, 517 ff. — [3]) Ber. 29, 1729—1741. — [4]) Monatsh. Chem. 17, 245 ff.

Hydrazone, Semicarbazide „physikalische“ oder „Raumisomerie“ anzunehmen sei und neigt sich der letzteren Anschauung zu. — $C_7H_{13}ON_3$, *Mesityloxyd-Semicarbazon.*



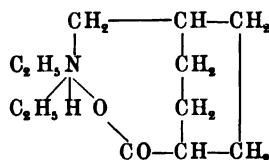
M. Scholtz [1]), welcher zwei Modificationen (Schmelzpunkt 156° und Schmelzpunkt 129°) vom gleichen Molekulargewicht aufgefunden hat, erörtert obige Configurationssymbole, hält aber vorläufig die Körper für structurisomer. — $C_7H_5ON_3$, *p-Diazophenolcyanid.* Antiform: gelbe Nädelchen, verpuffen bei 117 bis 118°. A. Hantzsch und W. B. Davidson [2]). — $C_8H_{15}O_2N$, *Hexahydro-p-Benzylamincarbonsäure.* cis-Form: basisches Oel von betäubendem Geruch; HCl-Salz Schmelzpunkt 235°, lange, dünne Nadeln; Pt-Doppelsalz orangefarbene Nadeln, Schmelzpunkt 208 bis 209°; Aurochlorat gelbe Nädelchen, Schmelzpunkt 215 bis 217°. A. Einhorn [3]). — $C_{12}H_{23}O_2N$, *Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäure.* a) trans: feine, lange Nadeln, Schmelzpunkt 97°, geruchlos. Aurochlorat kleine Nadeln, Schmelzpunkt 115°. Pikrat: durchscheinende Krystalle, Schmelzpunkt 135°. b) cis: basisches Oel von betäubendem Geruch, aus a) beim Erhitzen mit amylalkoholischem Kali. a) cis: farbloses Oel von betäubendem, basischem Geruch, Siedepunkt 275 bis 280°; HCl-Salz feine Nadeln, Schmelzpunkt 166 bis 167°. b) trans: HCl-Salz glänzende Blättchen, Schmelzpunkt 195°; Golddoppelsalz prismatische Nadeln, Schmelzpunkt 162 bis 163°; Pikrat: gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 163 bis 164°. A. Einhorn [4]). — $C_{10}H_{17}O_2N$, *sym.*

$HO.C_6H_4-N=N-CN$

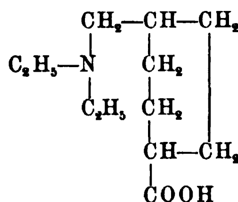
$NH_2-CH_2-CH-CH_2$ ... CO ... CH_2 ... $CH-CH_2$

$(C_2H_5)_2>N-CH_2-CH-CH_2-CH_2$ / $CH-CH_2-CH_2$ / COOH

ortho



Para: cis.



trans.

---

[1]) Ber. 29, 613. — [2]) Daselbst, S. 1533. — [3]) Daselbst, S. 1592. — [4]) Daselbst, S. 1592—1593.

$$\begin{matrix} (CH_3)_2.CH-CH-CO \\ | \\ (CH_3)_2.CH-CH-CO \end{matrix} > NH$$

Diisopropylbernsteinsäureimid. Schmelzpunkt 62°. Aus dem Ammoniumsalz der Säure. K. Auwers und F. Schlosser [1]). — $C_8H_{13}O_2N$, *Anisaldoxime.* $CH_3.O.C_6H_4.CHNOH$, Refraction und Dispersion. J. W. Brühl [2]). — $C_5H_5O_2N$, *Maleïnsäuremethylimid.*

$$\begin{matrix} H-C-CO \\ \| \\ H-C-CO \end{matrix} > NCH_3$$

Schmelzpunkt 90 bis 92°. a) aus Maleïnsäuremonomethylamid, b) aus saurem, äpfelsaurem Methylamin beim Erhitzen. A. Piutti und E. Giustiniani [3]). — $C_6H_7O_2N$, *Maleïnsäureäthylimid.*

$$\begin{matrix} H-C-CO \\ \| \\ H-C-CO \end{matrix} > N-C_2H_5$$

Aus dem Monoamid beim Erhitzen. Schmelzpunkt 46,5°. A. Piutti und E. Giustiniani [4]). — $C_8H_9O_2N$, *Methylbenzhydroximsäuren.*

$$\underset{\text{Syn}}{\begin{matrix} C_6H_5.C.O.CH_3 \\ \| \\ HO-N \end{matrix}} \qquad \underset{\text{Anti}}{\begin{matrix} C_6H_5.C.O.CH_3 \\ \| \\ N-OH \end{matrix}}$$

Aufser der Antiform, Schmelzpunkt 64°, und der Synform, Schmelzpunkt 44°, existirt noch eine dritte Form, Schmelzpunkt 101° (Lossen), welche enorm leicht aus der Antiform entsteht. Beide Formen (64° und 101°) geben identische Derivate (Benzoyl-, Dinitrophenyläther). Das Molekulargewicht der Form 101° ist das einfache. A. Werner glaubt, dafs eine Art „physikalischer Isomerie" (auf den festen Zustand beschränkte Polymerie) vorliegt. Configurationsbestimmungen und Derivate. A. Werner [5]) und J. Subak [6]). — $C_{10}H_{11}O_2N$, *Propionantibenzoylaldoxim.*

$$\begin{matrix} C_2H_5-C-H \\ \| \\ C_6H_5COON \end{matrix}$$

Dickes Oel, Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff: Propionitril und Benzoylchlorid bezw. Benzoësäure. G. Minunni und D. Vassallo [7]). — $C_{14}H_{17}O_2N$, *sym. $\alpha\alpha_1$-Dimethylglutarsäure-p-Tolile.*

$$\begin{matrix} CH_3-CH-CO \\ | \qquad \diagdown \\ CH_2 \qquad NC_7H_7 \\ | \qquad \diagup \\ CH_3-CH-CO \end{matrix}$$

Monomolekulares, Schmelzpunkt 120°; dimolekulares, Schmelzpunkt 237°. Alkoholisches Kali spaltet nur das erstere. K. Auwers [8]). — $C_{16}H_{21}O_2N$, *Diäthylglutarsäure-p-Tolil.*

$$\begin{matrix} C_2H_5-CH-CO \\ | \qquad \diagdown \\ CH_2 \qquad NC_7H_7 \\ | \qquad \diagup \\ C_2H_5-CH-CO \end{matrix}$$

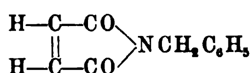
a) Monomolekulares, Schmelzpunkt 76 bis 82°; b) dimolekulares, Schmelzpunkt 176 bis 178°. K. Auwers [9]). — $C_{16}H_{21}O_2N$, *sym.-Diisopropylbernsteinsäureanil.*

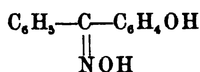
$$\begin{matrix} (CH_3)_2-CH-CH-CO \\ | \\ (CH_3)_2-CH-CH-CO \end{matrix} > NC_6H_5$$

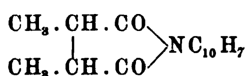
Schmelzpunkt 95 bis 96°. K. Auwers und F. Schlosser [10]). *p-Tolil.* Schmelz-

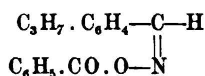
[1]) Ann. Chem. 292, 173. — [2]) Ber. 29, 2904. — [3]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 431, 435. — [4]) Daselbst, S. 438. — [5]) Ber. 29, 1150—1153. — [6]) Daselbst, S. 1153. — [7]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 464. — [8]) Ann. Chem. 292, 201. — [9]) Daselbst, S. 209. — [10]) Daselbst, S. 173.

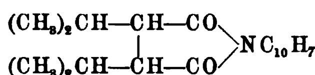
punkt 113 bis 115°. — $C_{11}H_9O_2N$, *Maleïnsäurebenzylimid.* Schmelzpunkt 67,5°. a) Aus Maleïnsäuremonobenzylamid, b) aus saurem, äpfelsaurem Benzylamin beim Destilliren. A. Piutti und E. Giustiniani [1]. — $C_{13}H_{11}O_2N$, *o-Benzoylphenoloxim.* Schmelzpunkt 133 bis 134°. Nur in einer Modification erhalten. P. Cohn [2]. — $C_{14}H_{11}O_2N$, *Benzilmonoxime.* $C_6H_5.CO.C(NOH).C_6H_5$. Refraction und Dispersion. J. W. Brühl [3]. — $C_{16}H_{15}O_2N$, *sym.-Dimethylbernsteinsäure-β-naphtil.* K. Auwers [4] weist darauf hin, dafs die Verbindung (Schmelzpunkt 220°) möglicher Weise dimolekular ist. — $C_{17}H_{17}O_2N$, *Cuminantibenzoylaldoxim.* Schmelzpunkt 125 bis 126°. Spaltung in Cumonitril und Benzoësäure. G. Minunni und D. Vassallo [5]. — $C_{20}H_{23}O_2N$, *sym.-Diisopropylbernsteinsäure-β-naphtil.* Schmelzpunkt 126°. K. Auwers und F. Schlosser [6].



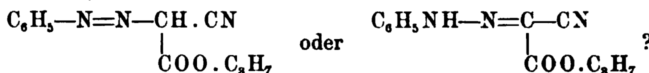




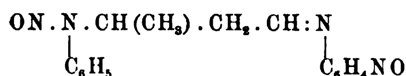




— $C_7H_7O_2N_3$, *Nitroformaldehydhydrazone.* $NO_2.CH_2—N=N—C_6H_5$ oder $NO_2.CH=N—NHC_6H_5$. Refraction und Dispersion. J. W. Brühl [7]. — $C_{12}H_{13}O_2N_3$, *Benzolazocyanessigsäurepropylester.*

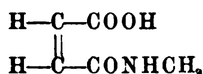


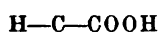
Zwei Modificationen aus Diazobenzolchlorid und Cyanpropionsäurepropylester: α) Schmelzpunkt 78 bis 80°; β) Schmelzpunkt 102 bis 103°. — $C_{13}H_{15}O_2N_3$, *Benzolazocyanessigsäurebutylester.* α) Schmelzpunkt 118 bis 120°; β) Schmelzpunkt 98 bis 101°. — $C_{14}H_{17}O_2N_3$, *Benzolazocyanessigsäureamylester.* α) Schmelzpunkt 77 bis 78°; β) Schmelzpunkt 57 bis 59°. G. Favrel [8]. — $C_{16}H_{16}O_2N_4$, *Dinitrosodiäthylidendianiline.* a) Schmelzpunkt 120°; lange, gerade abgeschnittene, zu Blättchen vereinigte Prismen; b) Schmelzpunkt 161°, beiderseits zugespitzte, vereinzelt liegende prismatische Krystalle. A. Eibner [9] hält die Körper für stereoisomer und erblickt darin einen neuen Beweis für die Stereoisomerie



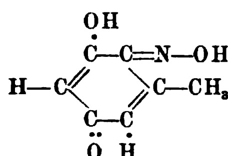
[1]) Gazz. chim. ital. **26** [I], 439. — [2]) Monatsh. Chem. **17**, 109. — [3]) Ber. **29**, 2904. — [4]) Ann. Chem. **292**, 198. — [5]) Gazz. chim. ital. **26** [I], 459. — [6]) Daselbst, S. 174. — [7]) Ber. **29**, 2904. — [8]) Compt. rend. **122**, 844. — [9]) Ber. **29**, 2977.

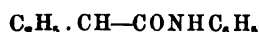
der beiden Aethylidenaniline, aus welchen die Nitrosoproducte entstehen. Die Umlagerung von a) in b) beim Erhitzen gelingt nicht so leicht, wie bei den Basen. W. v. Miller und J. Plöchl [1]). — $C_5H_7O_3N$, *Maleïnsäuremonomethylamid.* Schmelzpunkt 149°, aus Maleïnsäureanhydrid und Methylamin. A. Piutti und E. Giustiniani [2]). — $C_6H_9O_3N$, *Maleïnsäuremonoäthylamid.* Schmelzpunkt 126°, aus Maleïnsäureanhydrid und Aethylamin. A. Piutti und E. Giustiniani [3]). — $C_7H_7O_3N$, *Protocatechualdoxim.* Schmelzpunkt 149 bis 151°. Nur in einer Form erhalten. R. Wegscheider [4]). — $C_7H_7O_3N$, *Mononitrosoorcin = Oxytoluchinonoxim.* Zwei Modificationen: a) gelbe Prismen und Kreuze (stabil), Schmelzpunkt ungenau, bräunen sich bei 157, 158, 162°, schmelzen und verpuffen zuweilen; b) dunkelrothe Krystalle, werden bei 100 bis 111° gelb, verhalten sich dann, weiter erhitzt, wie a). Molekulargewicht bei beiden einfach. Darstellung, Uebergänge. Ob Stereoisomerie vorliegt in dem Sinne, dafs einmal das Hydroxyl der Oximidogruppe dem Hydroxyl des Kernes zugekehrt, im anderen Falle von diesem abgewendet und dem Methyl zugewendet ist, läfst der Autor noch unentschieden, da der Typus bisher nicht verallgemeinert erscheint und vorläufig auch isomere Derivate fehlen. F. Henrich [5]). Vergl. hierüber F. Kehrmann [6]). — $C_{15}H_{23}NO_3$, *Diäthylglutaranilsäure.* Schmelzpunkt 133 bis 134°. Aus dem Anhydrid. K. Auwers [7]). — $C_{14}H_{19}O_3N$, *Methylisopropylbernsteinsäuremonoanilide.* Trans: Schmelzpunkt 160°;







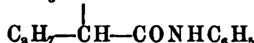




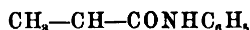








oder





cis: Schmelzpunkt 153°. Aus den Anhydriden mit Anilin. (Vergl. die Anhydride $C_8H_{12}O_3$.) Erhitzt geben beide Modificationen dasselbe *Anil.* Schmelzpunkt 85°. W. H. Bentley, W. H. Perkin jun., J. F. Thorpe [8]). — $C_{15}H_{23}NO_3$, *Diäthylglutar-p-tolilsäure.* Schmelzpunkt 179 bis 180°. Aus dem Anhydrid, giebt bei der

---

[1]) Ber. 27, 1299. — [2]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 433. — [3]) Daselbst, S. 436. — [4]) Monatsh. Chem. 17, 252. — [5]) Ber. 29, 989—993. — [6]) Daselbst, S. 1427. — [7]) Ann. Chem. 292, 209. — [8]) Chem. Soc. J. 69, 282.

Verseifung beide Säuren. K. Auwers [1]). — $C_{16}H_{23}O_3N$, *sym.-Diisopropylbernsteinanilsäure.* Schmelzpunkt 179 bis 180°. K. Auwers und F. Schlosser [2]). — $C_{17}H_{25}O_3N$, *Paratolilsäure* der Vorigen. Schmelzpunkt 172 bis 173°. — $C_{11}H_{11}O_3N$, *Maleïnsäuremonobenzylamid.* Schmelzpunkt 138°, aus Maleïnsäureanhydrid und Benzylamin. A. Piutti und E. Giustiniani [3]). — $C_{12}H_{11}O_3N$, *Furfurantibenzoylaldoxim.* Schmelzpunkt 138 bis 138,5°. Spaltung in Benzoësäure und in Furfuronitril. G. Minunni und D. Vassallo [4]). — $C_{20}H_{25}O_3N$, *sym.-Diisopropylbernstein-β-naphtilsäure.* Schmelzpunkt 164°. K. Auwers und F. Schlosser [5]). — $C_{14}H_{11}O_3N$, *Salicylantibenzoylaldoxim.* Schmelzpunkt 114,5 bis 115°. Spaltung in Salicylsäurenitril und Benzoësäure. G. Minunni und D. Vassallo [6]). — $C_{15}H_{13}O_3N$, *Anisantibenzoylaldoxim.* Schmelzpunkt 109 bis 110°. Spaltung in Anissäurenitril und Benzoësäure [7]). — $C_{15}H_{13}O_3N$, *Methylbenzhydroximsäurebenzoylester.* a) Syn. Schmelzpunkt 53°. b) Anti. Schmelzpunkt 54°. Darstellung, Eigenschaften. A. Werner u. A. J. Subak [8]). — $C_{15}H_{13}O_2N$, *α-Phenyl-o-amidozimmtsäure.* a) gelbe, schmale Stäbchen, Schmelzpunkt 185 bis 186°, aus der Nitrosäure durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak. b) farblose glänzende Blättchen; aus a) beim Umkrystallisiren, sowie durch Lichtwirkung. Schwer löslich. Geht bei circa 150° wieder in a) über. Aus organischen Lösungsmitteln werden oft beide neben einander erhalten. R. Pschorr [9]). — $C_2H_4O_3N_2$, *Hydroxyloxamid und Oxalenmonoamidoxim.* A. F. Hollemann [10]) vergleicht die Eigenschaften des

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2{-}CH{-}CH{-}CONHC_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ (CH_3)_2{-}CH\,.\,CH{-}COOH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} H{-}C{-}COOH \\ \quad \| \\ H{-}C{-}CONHCH_2C_6H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} C_4H_3{-}O{-}C{-}H \\ \| \\ C_6H_5{-}CO\,.\,O{-}N \end{array}$$

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2\,.\,CH{-}CH{-}CONHC_{10}H_7 \\ \qquad\qquad\quad | \\ (CH_3)_2\,.\,CH{-}CH{-}COOH \end{array}$$

$$\begin{array}{r} HO\,.\,C_6H_4{-}CH \\ \| \\ C_6H_5\,.\,CO\,.\,O{-}N \end{array}$$

$$\begin{array}{r} CH_3O\,.\,C_6H_4{-}C{-}H \\ \| \\ C_6H_5\,.\,CO\,.\,O{-}N \end{array}$$

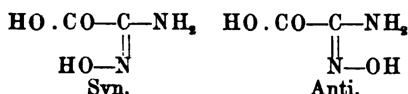
$$\begin{array}{r} C_6H_5{-}C{-}O\,.\,CH_3 \\ \| \\ C_6H_5\,.\,CO\,.\,O\,.\,N \\ \text{Syn.} \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5{-}C{-}O\,.\,CH_3 \\ \quad \| \\ N{-}O\,.\,CO\,.\,C_6H_5 \\ \text{Anti.} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}C{-}COOH \\ \qquad \| \\ H{-}C{-}C_6H_4\,.\,NH_2 \end{array}$$

---

1) Ann. Chem. 292, 208. — 2) Chem. Soc. J. 69, 173. — 3) Gazz. chim. ital. 26 [I], 439. — 4) Daselbst, S. 463. — 5) Ann. Chem. 292, 174. — 6) Gazz. chim. ital. 26 [I], 462. — 7) Daselbst, S. 461. — 8) Ber. 29, 1155, 1158. — 9) Daselbst, S. 498. — 10) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 15, 148—156.

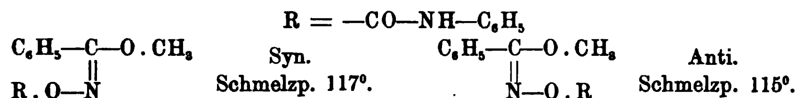
Hydroxyloxamids und des Oxalenmonoamidoxims und entscheidet sich dafür, diese Isomeren im Sinne der gezeichneten Typen als Syn- und Antirepräsentanten zu unterscheiden. Obwohl die gegenseitige Umwandlung nicht geglückt ist, läfst sich die Raumisomerie doch durch



die Zersetzungsproducte motiviren. — $C_7H_6O_3N_2$, *p-Diazophenolcarbonsäure.* Dikaliumsalz: braune, nicht kuppelnde Krystalle.

KO.C_6H_4—N ‖ N—CO.OK

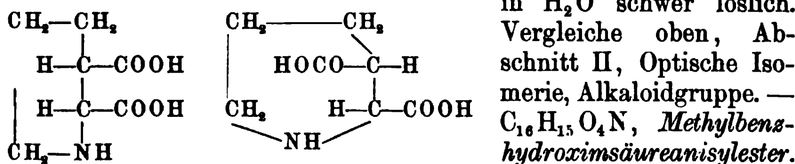
Antiform: A. Hantzsch und W. B. Davidson[1]). — $C_{15}H_{14}O_3N_2$, *Methylbenzhydroximsäurecarbanilid.* Darstellung, Eigenschaften.

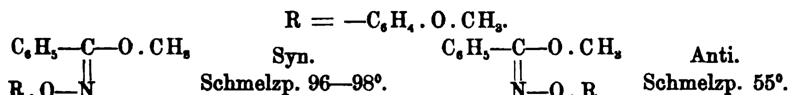


A. Werner u. J. Subak[2]). — $C_6H_5O_3N_3$, *Nitroisodiazobenzolhydroxyd.* $C_6H_4(NO_2)N_2OH$. Analysen der Para-Nitroisoverbindung, des Na-Salzes (+ 2 HO), des Ag-Salzes. Verhalten des Na-Salzes. Einwirkung von Benzaldehydmethylphenylhydrazon auf das Hydroxyd. E. Bamberger[3]). — $C_6H_9O_4N$, *Isonitrosoacetessigsäureäthylester.*



Einwirkung von Natriumnitrit; Chlorwasserstoff; Brom. M. Jovitschitsch[4]). — $C_7H_{11}O_4N$, *Hexahydrochinolinsäuren.* cis: Schmelzpunkt 227°, in H_2O leichter löslich. trans: Schmelzpunkt 253°, in H_2O schwer löslich. Vergleiche oben, Abschnitt II, Optische Isomerie, Alkaloidgruppe. — $C_{16}H_{15}O_4N$, *Methylbenzhydroximsäureanisylester.*





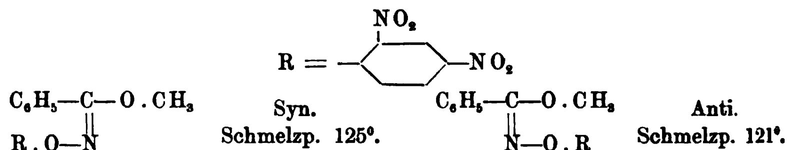
A. Werner und J. Subak[5]). — $C_{14}H_{10}O_4N_2$, *m-Nitrobenzantibenzoylaldoxim.* Schmelzpunkt 161°. Spaltung in Benzoësäure und

---

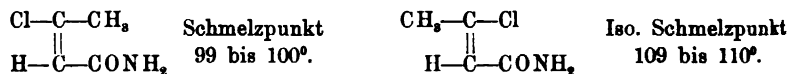
[1]) Ber. 29, 1533. — [2]) Daselbst, S. 1157, 1160. — [3]) Daselbst, S. 1383—1385. — [4]) Bull. soc. chim. 15, 221. — [5]) Ber. 29, 1159 ff.

$NO_2.C_6H_4C—H$
$C_6H_5CO.O—N$

m-Nitrobenzonitril. G. Minunni und D. Vassallo[1]). — $C_{14}H_{11}O_6N_3$, *Methylbenzhydroximsäuredinitrophenyläther.* Darstellung, Eigenschaften. A. Werner und J. Subak[2]).

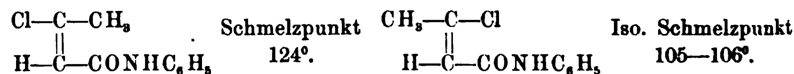


13. **Bestandtheile: C, H, O, N, Cl.** C_4H_4ONCl, *β-Chlorcrotonsäureamide.* Darstellung, Eigenschaften. W. Autenrieth[3]).

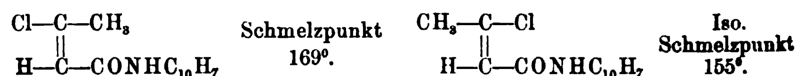


— $C_9H_{10}ONCl$, *Chlorimidbenzoësäureäthylester.* J. Stieglitz[4]) hat zwar keine Isomeren dieses Typus aufgefunden, schliefst aber aus dem Verhalten, dafs die isolirte Verbindung (Oel, Siedepunkt 130 bis 133° bei 16 mm) der „Anti-Form" möglicher Weise entspreche. — $C_{10}H_{10}ONCl$, *β-Chlorcrotonsäureanilide.*

$C_6H_5—C—O.C_2H_5$
$N—Cl$

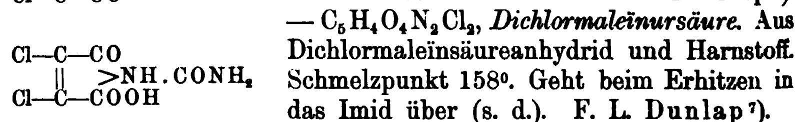


Darstellung, Eigenschaften. W. Autenrieth[5]). — $C_{14}H_{12}ONCl$, *β-Chlorcrotonsäure-α-Naphtalide.* Darstellung, Eigenschaften.



W. Autenrieth[5]). — $C_4HO_2NCl_2$, *Dichlormaleïnsäureïmid.* Schmelzpunkt 179°. Aus der Dichlormaleïnursäure beim Erhitzen. F. L. Dunlap[6]). — $C_5H_4O_4N_2Cl_2$, *Dichlormaleïnursäure.* Aus Dichlormaleïnsäureanhydrid und Harnstoff. Schmelzpunkt 158°. Geht beim Erhitzen in das Imid über (s. d.). F. L. Dunlap[7]).

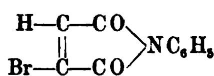
Cl—C—CO
Cl—C—CO >NH

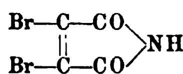


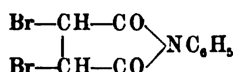
14. **Bestandtheile: C, H, O, N, Br.** $C_{10}H_6O_2NBr$, *Brommaleïnanil.* Schmelzpunkt 159 bis 160°. Aus Dibromsuccinanil-

---

[1]) Gazz. chim. ital. **26** [I], 458. — [2]) Ber. **29**, 1156 ff. — [3]) Daselbst, S. 1665—1670. — [4]) Americ. chem. J. **18**, 751—761. — [5]) Ber. **29**, 1665—1670. — [6]) Americ. chem. J. **18**, 334. — [7]) Daselbst, S. 333.

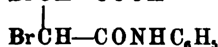


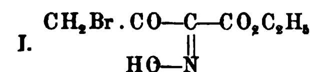


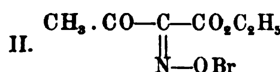


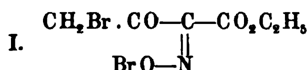
säure (s. d.). K. Auwers, Th. Schiffner und W. Singhof [1]). — $C_{11}H_8BrNO_2$, Schmelzpunkt 144,5° [1]). — $C_4HO_2NBr_2$, *Dibrommaleïnsäureimid.* Schmelzpunkt 221°. Aus Dibrommaleïnursäure beim Erhitzen, oder aus Dibrommaleïnsäureanhydrid mit Harnstoff. F. L. Dunlap [2]). — $C_{10}H_7O_2NBr_2$, *Dibromsuccinanil.* Schmelzpunkt 177°. Aus der Anilsäure (s. d.). Ob identisch oder isomer mit dem von Anschütz und Wirth [3]) aus Maleïnanil und Brom dargestellten, Schmelzpunkt 158 bis 159°, bleibt unentschieden. K. Auwers, Th. Schiffner und W. Singhof [4]). — $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2$, *Benzenylbromoximäthyläther.* Zwei Modificationen. a) Schmelzpunkt 100°, dünne, seidenglänzende Nadeln; b) Schmelzpunkt 81 bis 82°, Nadeln. b) Aus a), wenn es längere Zeit mit Wasser in Berührung ist. Bei den entsprechenden Derivaten, welche statt Brom NH_2, Cl, oder $O-C_2H_5$ enthalten, ist keine Isomerie beobachtet worden. A. Werner und A. Gemeseus [5]). — $C_{10}H_9O_3NBr$, *Dibromsuccinanilsäure.* Schmelzpunkt 144 bis 145°. Aus Isodibrombernsteinsäureanhydrid und Anilin. K. Auwers, Th. Schiffner und W. Singhof [6]). — $C_{11}H_{11}O_3NBr_2$, *Dibromsuccin-p-Tolilsäure.* Schmelzpunkt 153°. Siehe die vorige Verbindung. — $C_{11}H_{11}O_3NBr_2$, *Citradibrombrenzweinanilsäure.* Schmelzpunkt 146°. — $C_{12}H_{13}O_3NBr_2$, *Citradibrombrenzwein-p-Tolilsäure.* Schmelzpunkt 152° [7]). — $C_6H_8O_4NBr$, *Monobromisonitrosoacetylessigsäureäthylester.* Ueber die Anti (I) und Syn (II) -Formen der Isomeren vergl. M. Jovitschitsch [8]). — $C_6H_7O_4NBr_2$, *Dibromisonitrosoacetessigsäureäthylester.*

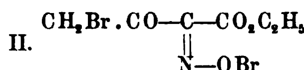






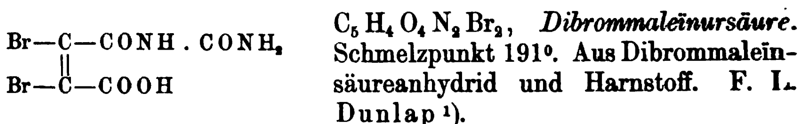






Ueber die Anti (I) und Syn (II) -Form: M. Jovitschitsch [9]). —

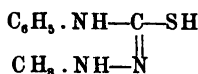
[1]) Ann. Chem. **292**, 234, 235. — [2]) Americ. chem. J. **18**, 335. — [3]) Ann. Chem. **239**, 143. — [4]) Daselbst **292**, 233. — [5]) Ber. **29**, 1161—1164. — [6]) Ann. Chem. **292**, 233. — [7]) Daselbst, S. 234. — [8]) Bull. soc. chim. **15**, 223. — [9]) Daselbst, S. 225.



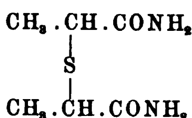
Br—C—CONH . CONH$_2$
‖
Br—C—COOH

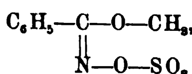
$C_5H_4O_4N_2Br_2$, *Dibrommaleïnursäure.* Schmelzpunkt 191°. Aus Dibrommaleïnsäureanhydrid und Harnstoff. F. L. Dunlap [1]).

15. **Bestandtheile: C, H, S, N.** $C_8H_{11}SN_3$, *Methylphenylthiosemicarbazid.* W. Marckwald und E. Sedlaczek [2]) erachteten es für wahrscheinlich, dafs diesem Körper die gezeichnete Antiform zukommt, da die Reactionen andere sind als bei den aromatischen Hydrazinen, welche in der Synform reagiren können.

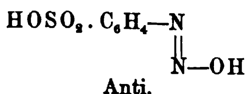


16. **Bestandtheile: C, H, O, S, N.** $C_6H_{12}O_2SN_2$, *Thiodilactylsäureamid.* a) aus der Säure (s. $C_6H_{10}O_4S$) vom Schmelzpunkt 125° mittelst des Chlorids. Lange, astbestartige Nadeln. b) aus der Säure vom Schmelzpunkt 108°: Kurze, durchsichtige Prismen mit stark gekrümmten Flächen. Löslichkeit. J. M. Lovén [3]). — $C_{14}H_{13}O_4SN$, *Methylbenzhydroximsäurebenzolsulfonester.* Anti: Schmelzpunkt 72°. Die Synform der Säure liefert keine Ester, sondern giebt mit $C_6H_5 . SO_2Cl$ die Beckmann'sche Umlagerung. A. Werner und J. Subak [4]). — $C_6H_6O_4SN_2$, *o-Diazobenzolsulfonsäure.*

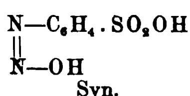




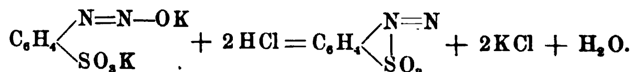
$NaO . SO_2 . \overset{1}{C}_6H_4 . \overset{2}{N}$=N–ONa, Syn-Natriumsalz: sehr kleine weifse Nädelchen. Syn- und Anti-Kaliumsalz mit je $^1/_2$ H_2O: Syn: gelblicher, schwerer, sandiger Niederschlag; Anti: moosartig gruppirte Nädelchen von schwach gelblicher Farbe. Salzsäure wandelt das Synsalz mit unmefsbarer, das Antisalz mit mefsbarer Geschwindigkeit in die Diazoniumsulfosäure zurück:



Anti.



Syn.



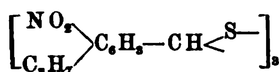
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}N{-}OK\\SO_3K\end{matrix}\right. + 2\,HCl = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}N\\ \vert \\SO_3\end{matrix}\right. + 2\,KCl + H_2O.$$

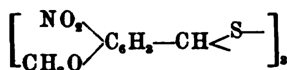
D. Gerilowski [5]). Elektrische Leitfähigkeit der Natriumsalze. D. Gerilowski und A. Hantzsch [6]). Verhalten des Synsalzes (+ $4H_2O$): A. Hantzsch und D. Gerilowski [7]); $C_6H_5O_4SN_2K$.

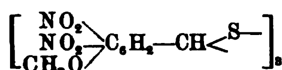
---

[1]) Americ. chem. J. 18, 335. — [2]) Ber. 29, 2920. — [3]) Daselbst, S. 1134—1135. — [4]) Daselbst, S. 1156—1161. — [5]) Daselbst, S. 1075—1078. — [6]) Daselbst, S. 744—755. — [7]) Daselbst, S. 1064.

Primäres isodiazosulfosaures Kalium: $HON_2.C_6H_4SO_2OK$. Dasselbe bindet 1 Mol. H_2O. Eigenschaften des Disilbersalzes. E. Bamberger[1]. — $C_6H_5O_5SN_3$, *p-Nitrodiazobenzolsulfonsäure.* $NO_2.C_6H_4N_2SO_3K$. E. Bamberger und E. Kraus[2]) erhielten drei (?) Kaliumsalze: a) orangerothe, glänzende, schwere Prismen, b) atlasglänzende, hell goldgelbe leichte Blättchen oder ganz flache Nadeln. Diese beiden in einander verwandelbaren Formen sollen dem stabilen Diazosalze entsprechen. Eine dritte Form (labil): prächtig glänzende, orangegefärbte Kryställchen, leicht verharzend oder verpuffend, konnte nicht analysirt werden. Unter Wasser geht diese mit Phenolen sofort kuppelnde Form in a) über. Darstellung, Eigenschaften etc. — $C_{30}H_{33}O_6S_3N_3$, *Trithionitrocuminaldehyd.* Meta: $\beta =$ trans, Schmelzpunkt 118°. E. Wörner[3]). — $C_{24}H_{21}O_9S_3N_3$, Trithionitroanisaldehyd. Meta: $\beta =$ trans, Schmelzpunkt 108°. E. Wörner[3]). — $C_{24}H_{18}O_{15}S_3N_6$, Trithiodinitroanisaldehyd. $\beta =$ trans, Schmelzpunkt 188°. E. Wörner[4]).







17. **Bestandtheile: C, O, Metalle.** Die Salze organischer Säuren mit nur einem Metall sind bei den Säuren aufgeführt. — $(C_2H_3O_2)_7(UO_2)_3NaR$; Urandoppelacetate R = Cu, Co, Ni, Zn. Kupfersalz bei 93,8° aus der pseudohexagonalen Form in die hexagonale verwandelt, Nickelsalz bei 88,8°; Kobaltsalz 73 bis 73,1°; Zinksalz 95°. W. Schwarz[5]). — $Pt(COO)_4K.2H_2O$. Platosooxalate. A. Werner hatte für die dunklen und hellen Modificationen Stereoisomerie angenommen, Söderbaum aber darauf hingewiesen, dafs die Verschiedenheit der Salze auch nach dem durch Erhitzen erfolgten Entwässern bestehen bleibt und sie als Polymere aufgefafst. Nunmehr weist A. Werner[6]) nach, dafs diese Modificationen überhaupt nicht isomer sind.

18. **Anorganische Isomerie.** a) *Elemente:* Da neuerdings auch die allotropen Modificationen der Elemente Gegenstand theoretischer Speculationen geworden sind, manche als „physikalische", manche als „chemische" Isomerie aufgefafst werden, so seien zum Schlufs dieselben als Ergänzung zu dem im Handbuch

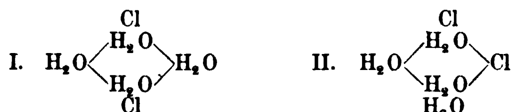
[1]) Ber. 29, 1386. — [2]) Daselbst, S. 1829—1835. — [3]) Daselbst, S. 157. — [4]) Daselbst, S. 158. — [5]) Zeitschr. Krystall. 25, 614 (Ref.). — [6]) Zeitschr. anorgan. Chem. 12, 51.

der Stereochemie aufgeführten Beispiele von Polymorphie [1]) hier zusammengestellt, wobei als Literaturquellen „Dammer's Handbuch der anorganischen Chemie", Arzruni, „Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung" in Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie III. 1, und Brauns, „Chemische Mineralogie", nachzusehen sind. Die Elemente sind nach dem periodischen System geordnet: I. **Natrium**: 1. Würfel, 2. quadratische Octaëder. II. **Zink**: 1. hexagonale Pyramiden, 2. regelmäſsige sechsseitige Säulen, 3. rhombische Prismen, 4. Pentagonaldodekaëder, 5. hexagonale Prismen, 6. Rhomboëder. III. **Bor**: 1. amorph, 2. schwarze, diamantglänzende Blättchen, 3. farblos bis hellgelb, quadratisch (?). IV. **Kohlenstoff**: 1. Diamant, 2. Graphit, 3. Graphitit, 4. amorph. **Silicium**: 1. krystallisirt (diamantförmig), 2. amorph, 3. graphitförmig (?). **Zirkonium**: 1. krystallisirt (monoklin?), 2. graphitförmig, 3. amorph. **Zinn**: 1. quadratisch, spec. Gew. 7,0, 2. regulär (?), spec. Gew. 7,3, 3. grau, spec. Gew. 5,8. **Blei**: 1. reguläre Octaëder, 2. monoklin (?). V. **Phosphor**: 1. farblos, octaëdrisch, 2. roth, amorph, 3. krystallisirt (rothe Warzen), metallisch, 4. schwarz, 5. (?) Schmelzpunkt + 3,3° (Houston und Thompson). **Arsen**: 1. Rhomboëder, 2. monoklin (?), Arsenolamprit, 3. regulär (?) „Arsenspiegel", 4. amorphe Modificationen. **Antimon**: 1. rhomboëdrisch, Schmelzpunkt 440°, 2. amorph (?), Schmelzpunkt 614°. VI. **Schwefel**: 1. rhombisch, 2. monoklin, Habitus prismatisch, 3. monoklin, Habitus tafelig, 4. monoklin (?), Habitus hexagonal-tafelig, 5. hexagonal-rhomboëdrisch, 6. hexagonal, metallglänzend, auſserdem Unterschiede in der Löslichkeit. W. R. Orndorff und G. L. Terrasse [2]) fanden das Molekulargewicht der orthorhombischen und der monoklinen Modification des Schwefels zu 288. Dies entspricht der Molekularformel mit neun Atomen. Die erstere Modification wurde in Schwefelkohlenstoff, die letztere in Benzol- und Toluollösung nach der Siedepunktsmethode bestimmt. Aus den Lösungen krystallisirte nur je eine Modification. Danach müssen diese allotropen Modificationen als isomere bezeichnet werden. VII. **Selen**: 1. roth, monoklin, Habitus hexagonal-tafelig; 2. halbmetallisch, monoklin, Habitus kurz prismatisch, 3. metallisch, rhomboëdrisch, 4. colloidal in Wasser löslich. VIII. **Eisen**: allotropische Verwandlungen. G. Charpy [3]). **Palladium**: 1. regulär, 2. Allopalladium, rhombo-

---

[1]) Bischoff und Walden, Handbuch der Stereochemie. Frankfurt, H. Bechhold, 1894. S. 624—632. — [2]) Americ. chem. J. **18**, 206. — [3]) Compt. rend. **118**, 418.

ëdrisch. **Osmium** (?), **Iridium** (?). **Kupfer**: 1. regulär, 2. Moorkupfer, 3. pulverförmig, 4. allotrop. **Silber**: 1. regulär, 2. drei (?) allotrope. **Gold**: 1. tesseral, 2. polymorphe Modificationen von E. Petersen [1]). — b) *Verbindungen:* I. **Oxyde.** H_2O. Ueber die Dimorphie des *Eises* machte H. P. Barendbrecht [2]) eine vorläufige Mittheilung. Es handelt sich um die neben der bekannten hexagonalen Form vermuthete *reguläre*, die schon 1844 von Schumacher erwähnt wurde. — Discussionen der Beobachtungen, welche für eine Dimorphie des Eises sprechen: H. P. Barendbrecht [3]). HgO. *Quecksilberoxyd.* Isomere Zustände. Thermochemisches: R. Varet [4]). II. **Sulfide.** HgS. *Quecksilbersulfid.* Thermochemisches über die isomeren Zustände [4]). III. **Halogenverbindungen.** ClK. *Chlorkalium.* Beobachtungen über Dimorphie in derselben Abtheilung des regulären Systems. L. Wulff [5]). — $CaCl_2 . 4 H_2O$. *Chlorcalcium.* F. Reizenstein [6]) äufsert sich dahin, dafs die stabile α-Modification dem Octaëdermodell I, die leichter lösliche β-Verbindung dem Modell II entsprechen könne:



AgJ. *Jodsilber.* Umwandlungstemperatur beim Erwärmen 146,9°, beim Abkühlen 145,4°. W. Schwarz [7]). — HgJ_2. *Quecksilberjodid.* Umwandlungstemperatur 126,3°; Umwandlungswärme 1,1516 Cal.

Specifische Wärme des rothen zwischen 22 und 131°:	0,0422
" " " gelben	0,0413.

Eine Drucksteigerung von 100 Atmosphären würde die Umwandlungstemperatur nur um 1,1° erhöhen. W. Schwarz [7]). IV. **Nitrate.** NO_3NH_4. *Ammoniumnitrat.* Umwandlungstemperatur: erste zur zweiten rhombischen Form 32,4°, diese zur rhomboëdrischen 82,8°, diese zur regulären 125,6°. Angabe über Löslichkeitsänderungen: W. Schwarz [7]). Theoretisches: A. E. Tutton [8]). NO_3K. *Kaliumnitrat.* Umwandlungstemperatur 129,5°. Die Rückverwandlung der rhomboëdrischen Modification tritt während des Abkühlens erst bei 121,5° ein. W. Schwarz [7]). NO_3Rb. *Rubidiumnitrat.* Die schwache positive Doppelbrechung zeigenden hexagonalen Prismen werden bei 161,4° einfach und zwischen 218,9 bis 219,3° wieder

---

1) Zeitschr. physik. Chem. 8, 618. — 2) Daselbst 11, 455. — 3) Daselbst 20, 240. — 4) Ann. chim. phys. 8, 101. — 5) Zeitschr. Kryst. 25, 622 (Ref.). — 6) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 262. — 7) Zeitschr. Kryst. 25, 613 (Ref.). — 8) Daselbst 27, 267.

doppeltbrechend. W. Schwarz[1]). NO_3Ag. *Silbernitrat.* Die aus dem Schmelzflufs erhaltenen rhomboëdrischen Krystalle gehen bei gewöhnlicher Temperatur in die optisch zweiaxigen über. Letztere zwischen 159,2 und 159,7° in die erstere zurück. W. Schwarz[1]). V. **Jodat.** $Ca_2J_2O_6 + 6H_2O$. *Calciumjodat.* Zwei rhombische Modificationen wurden von A. S. Eakle näher untersucht[2]). VI. **Borat.** $B_{16}O_{30}Cl_2Mg_7$. *Boracit.* Umwandlungstemperatur der einen Modification in die andere 265,2°. W. Schwarz[3]). VII. **Silicate.** $FeSiO_3$. 1. *Hypersthen* (Fe, Mg) SiO_3, rhombisch, 2. monoklin oder triklin vergl. R. Brauns, Chemische Mineralogie[4]); $H_2(Mg, Fe)_{19}Si_8O_{34}F_4$. 1. Humit, rhombisch, 2. Klinohumit, monoklin, 3. Chondrodit, monoklin. Vergl. R. Brauns, Chemische Mineralogie[5]).

IV. Beziehungen zwischen räumlichen Verhältnissen und chemischen Reactionen

von **C. A. Bischoff.**

Die im Folgenden gegebene Uebersicht über die Ringschliefsungen und Ringsprengungen ist nach demselben System gegliedert, wie im „Handbuch der Stereochemie von Bischoff und Walden". Naturgemäfs sind nur jene Reactionen ausführlicher besprochen, welche, durch Zahlenangaben illustrirt, stereochemische Beziehungen deutlicher erkennen lassen.

---

1. Ringsysteme.

A. Anorganische homocyklische.

N / N—N Sprengung des Azidringes durch Säurehydrazide. Th. Curtius und T. J. Hofmann[6]).

Säureazide der Iso- und Terephtalsäure. Aus den Chlorhydraten der Hydrazide mit Nitril. E. Davidis[7]).

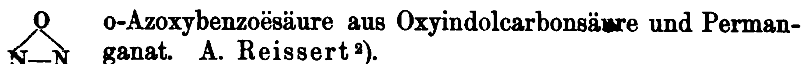
J / J—J Discussion dieses Ringes für die Constitution der Trijodwasserstoffsäure. F. W. Schmidt[8]).

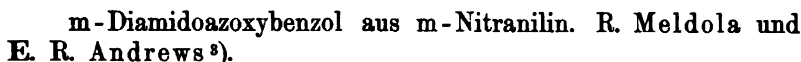
---

[1]) Zeitschr. Kryst. **27**, 614. — [2]) Daselbst **26**, 581. — [3]) Daselbst **25**, 614 (Ref.). — [4]) Daselbst, S. 173. — [5]) Daselbst, S. 174. — [6]) J. pr. Chem. **53**, 515. — [7]) Daselbst **54**, 69. — [8]) Zeitschr. anorgan. Chem. **10**, 412.

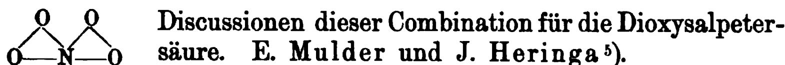
B. Anorganische heterocyklische.

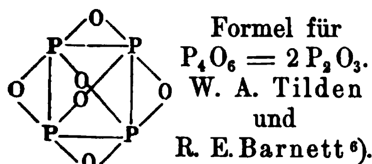

Discussion der cyklischen Formen für Trimetaphosphiminsäure. H. N. Stokes[1]).

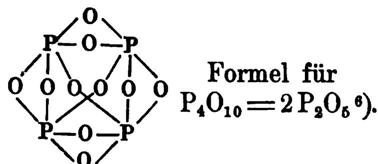

o-Azoxybenzoësäure aus Oxyindolcarbonsäure und Permanganat. A. Reissert[2]).

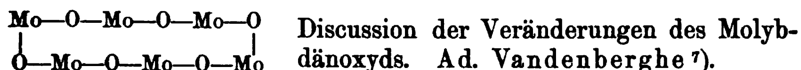

m-Diamidoazoxybenzol aus m-Nitranilin. R. Meldola und E. R. Andrews[3]).

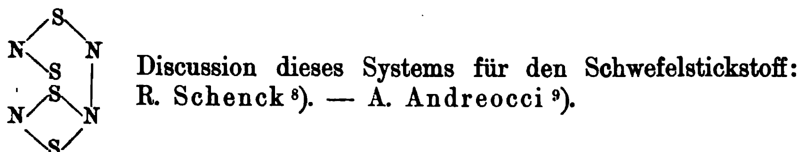
Speculationen über die Diazoxygruppe. A. Hantzsch[4]).

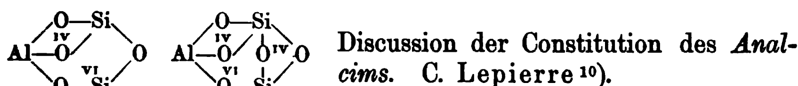

Discussionen dieser Combination für die Dioxysalpetersäure. E. Mulder und J. Heringa[5]).

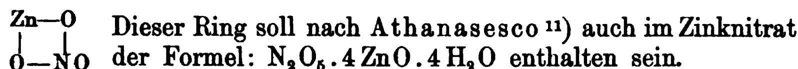

Formel für $P_4O_6 = 2\,P_2O_3$. W. A. Tilden und R. E. Barnett[6]).

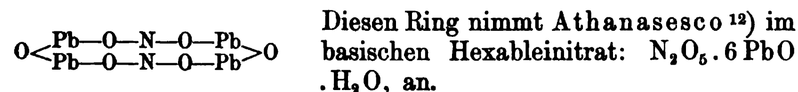

Formel für $P_4O_{10} = 2\,P_2O_5$[6]).


Discussion der Veränderungen des Molybdänoxyds. Ad. Vandenberghe[7]).


Discussion dieses Systems für den Schwefelstickstoff: R. Schenck[8]). — A. Andreocci[9]).

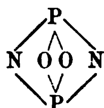

Discussion der Constitution des *Analcims*. C. Lepierre[10]).


Dieser Ring soll nach Athanasesco[11]) auch im Zinknitrat der Formel: $N_2O_5 . 4\,ZnO . 4\,H_2O$ enthalten sein.

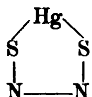

Diesen Ring nimmt Athanasesco[12]) im basischen Hexableinitrat: $N_2O_5 . 6\,PbO . H_2O$, an.

---

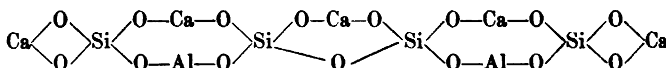
1) Americ. chem. J. **18**, 633. — 2) Ber. **29**, 656. — 3) Chem. Soc. J. **69**, 9. — 4) Ann. Chem. **292**, 354 ff. — 5) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **15**, 1—51. — 6) Chem. Soc. J. **69**, 160. — 7) Zeitschr. anorgan. Chem. **11**, 392. — 8) Ann. Chem. **290**, 174. — 9) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 255. — 10) Bull. soc. chim. **15**, 563. — 11) Daselbst, S. 1081. — 12) Daselbst, S. 1079.



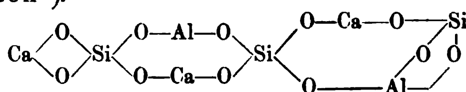
Discussion dieser Formel neben anderen für Dimetaphosphiminsäure. H. N. Stokes[1]).



Mercuriverbindung aus Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfid. E. Bamberger und E. Kraus[2]).



Structurformel für fluorhaltige Vesuviane. P. Jannasch und P. Weingarten[3]).



Dieses System wird als ein Bestandtheil der Structur des Wiluits angenommen. P. Jannasch und P. Weingarten[4]).

C. Organische homocyklische Systeme[5]).



Methyltrimethylendicarbonsäureester aus Natriummalonester und Propylenbromid. R. Marburg[6]).

Vinyltrimethylen aus dem Tetrabromhydrin des Pentaerythrits und Zinkstaub. G. Gustavson[7]).

Sprengung des Trimethylens zu Propylen. S. Tanatar[8]).

Tetramethylen-1, 3-Dioxalylsäure aus Brenztraubensäure und Paraformaldehyd. O. Kaltwasser[9]).

Sprengung des Ringes bei der Oxydation der α-Pinonsäure. A. v. Baeyer[10]).

Betrachtungen über die Beständigkeit des Tetramethylenringes in Bezug auf die Spaltungen der Pinonsäure. A. v. Baeyer[11]). [Vergl. hierzu F. Tiemann und F. W. Semmler[12]).]



Kryoskopisches Verhalten des Cyclopentadiens. F. Garelli[13]).

---

[1]) Americ. chem. J. 18, 630. — [2]) Ber. 29, 280. — [3]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 44. — [4]) Daselbst, S. 46, 48. — [5]) Die Punkte in den Schematen bedeuten Kohlenstoffatome. — [6]) Ann. Chem. 294, 114. — [7]) Compt. rend. 123, 244 und J. pr. Chem. 54, 97. — [8]) Ber. 29, 1297. — [9]) Daselbst, S. 2273. — [10]) Daselbst, S. 327. — [11]) Daselbst, S. 2784. — [12]) Daselbst, S. 3029. — [13]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 139.

Dimethylpentamethylenketon aus dimethyladipinsaurem Calcium. N. Zelinsky und M. Rudsky[1]).

Pentamethylenderivat aus Dimethyloctanonsäureester und Natrium. A. v. Baeyer[2]).

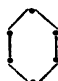
Diphenylhydroxycyclopentenon aus Benzil und Aceton. F. R. Japp und G. D. Lander[3]).

Dibromdiketo-R-pentene aus Dibromlävulinsäure und rauchender Schwefelsäure. L. Wolff[4]). Analog: Dichlorlävulinsäure[5]). Ebenda[6]): Sprengungen des Ringes durch Oxydation.

Triketopentamethylendicarbonsäureester aus Acetondicarbonsäureester und Oxalester. E. Rimini[7]).

Anhydroacetonbenzilcarbonsäure aus Benzil und Acetondicarbonsäure. F. R. Japp und G. D. Lander[8]).

Anhydrobenzillävulinsäure aus den Componenten mit alkoholischem Kali. F. R. Japp und T. S. Murray[9]).


Trimethylbenzol aus Aceton. A. Lucas[10]). [Vergl. hierzu A. Hantzsch[11]) und V. Meyer[12]).]

Methylhexamethylenketon aus α-Methylpimelinsäure und Kalk. N. Zelinsky und A. Generosow[13]).

1,2-Dimethyl-4,5-diphenylhexamethylen aus Diphenyloctandion. C. Harries und G. Eschenbach[14]).

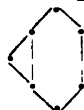
Triketohexamethylendicarbonsäureester aus Aceto-dicarbon- und Malonsäureester. E. Rimini[15]).

Condensationsproduct des Diäthylacetons. J. N. Collie und N. T. M. Wilsmore[16]).

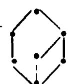
Isopulegol aus Citronellal. F. Tiemann und R. Schmidt[17]).

Oxydation des Quercits zu Malonsäure. H. Kiliani und J. Schäfer[18]).

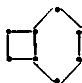
Sprengung des Terpineolringes durch Oxydation. O. Wallach[19]).


Discussion dieser Combination für *Pinen*. A. v. Baeyer[20]) für *Pseudophenylessigsäure*: E. Buchner[21]).

[1]) Ber. 29, 404. — [2]) Daselbst, S. 28. — [3]) Chem. News 73, 253. — [4]) Ann. Chem. 294, 184. — [5]) Daselbst, S. 188. — [6]) Daselbst, S. 198, 201. — [7]) Gazz. chim. ital. 26 [II], 376. — [8]) Chem. News 73, 254. — [9]) Daselbst 74, 105. — [10]) Ber. 29, 953, 2884. — [11]) Daselbst, S. 958. — [12]) Daselbst, S. 2831. — [13]) Daselbst, S. 731. — [14]) Daselbst, S. 2123. — [15]) Gazz. chim. ital. 26 [II], 378. — [16]) Chem. Soc. J. 69, 293. — [17]) Ber. 29, 913. — [18]) Daselbst, S. 1762. — [19]) Ann. Chem. 291, 346. — [20]) Ber. 29, 13, 15. — [21]) Daselbst, S. 108.



Pinen: O. Wallach[1]).



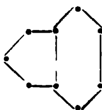
Discussion dieser Combination für das *Pinen:* A. v. Baeyer[2]) und F. Tiemann[3]).



Campher aus homocamphersaurem Calcium. J. Bredt und M. v. Rosenberg[4]). [Vergl. A. Haller[5]).]

Pinen: O. Wallach[6]).

Campher: A. v. Baeyer[7]) und F. Tiemann[8]).



Bromcarboxyldichlorketo*hydrinden*oxycarbonsäure aus der Bromdichlortriketohydro*naphtalin*carbonsäure. Th. Zincke und Br. Francke[9]).

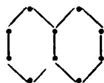
Ebenda: Spaltung des fünfgliedrigen Ringes[10]).

Ferner Chlorderivate des Hydrindenringes.

Hydrinden und Indenderivate aus Dibrom-*o*-*Naphto*chinoncarbonsäure. Th. Zincke[11]).

Diketohydrindenderivat aus Methylbenzolphtalid. O. Blank[12]).

Reduction des Diphenylindons zu Triphenylpropan. — Ueberführung in Triphenylmilchsäure durch Kali. A. Dahl[13]).



Dibenzoylbernsteinestersäureanhydrid. J. Schmidt[14]).

Dimethylacetyldihydroxynaphtalin aus Diäthylaceton. J. N. Collie und N. T. M. Wilsmore[15]).

Ionen aus Ionon. Constitutionsformeln. P. Barbier und L. Bouveault[16]).

Dibrom-o-naphtochinoncarbonsäure aus Bromprotocatechusäure. Th. Zincke[17]).

Dibromnaphtochinoncarbonsäure aus Bromprotocatechusäure und Salpetersäure. Th. Zincke und Br. Francke[18]).

Ebenda: Spaltungen des Ringes.

---

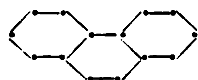
[1]) Ann. Chem. **291**, 363. — [2]) Ber. **29**, 13, 1924. — [3]) Daselbst, S. 127. — [4]) Bull. soc. chim. **15**, 137. — [5]) Daselbst, S. 324. — [6]) Ann. Chem. **291**, 364. — [7]) Ber. **29**, 15. — [8]) Daselbst, S. 122. — [9]) Ann. Chem. **293**, 142. — [10]) Daselbst, S. 147. — [11]) J. pr. Chem. **53**, 105. — [12]) Ber. **29**, 2377. — [13]) Daselbst, S. 2840—2841. — [14]) Ann. Chem. **293**, 119. — [15]) Chem. Soc. J. **69**, 293. — [16]) Bull. soc. chim. **15**, 1007. — [17]) J. pr. Chem. **53**, 100. — [18]) Ann. Chem. **293**, 120—175.

Oxydation des Ar-Tetrahydro-β-naphtylpiperidins zu Adipinsäure. W. Roth [1]).

Spaltung des 1, 3-Dioxynaphtalins zu Essigsäure und o-Toluylsäure durch Natronlauge. P. Friedländer und H. Rüdt [2]).



Kryoskopisches Verhalten des Dicyklopentadiens. F. Garelli [3]).



Kryoskopisches Verhalten des Fluorens. F. Garelli [4]).

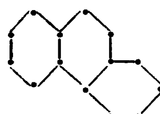
Fluorenon aus o-Diazobenzophenonchlorid. C. Graebe und F. Ullmann [5]).

Methylhydrofluoren aus Benzylmethylhexanol. O. Wallach [6]).

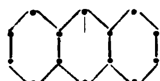


Hydroxyanthrachinonderivate aus m-Dioxybenzoësäure. E. Schunck und L. Marchlewski [7]).

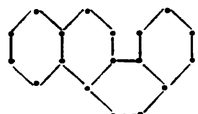
Anthrachinoncarbonsäure aus Benzoylphtalsäure. C. Graebe und M. Leonhardt [8]).



Phenanthrencarbonsäure aus α-Phenyl-o-diazozimmtsäure. R. Pschorr [9]).



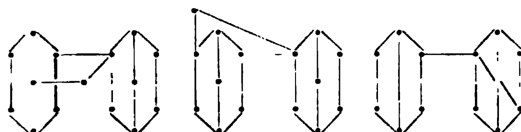
Anthracen aus o-Benzoylbenzoësäure beim Reduciren. F. Ullmann [10]).



Chrysoketon aus Naphtoylbenzoësäure. C. Graebe [11]).



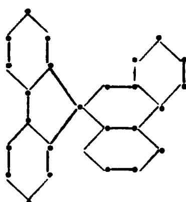
Chinonderivat aus Dibenzoylbernsteinsäureester. J. Schmidt [12]).



Discussion dieser Systeme für Derivate des Campherpinacons. E. Beckmann [13]).

---

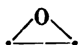
[1]) Ber. 29, 1179. — [2]) Daselbst, S. 1611. — [3]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 141. — [4]) Daselbst, S. 142. — [5]) Ann. Chem. 291, 15. — [6]) Ber. 29, 2962. — [7]) Chem. Soc. J. 69, 68. — [8]) Ann. Chem. 290, 231. — [9]) Ber. 29, 496. — [10]) Ann. Chem. 291, 19. — [11]) Ber. 29, 826. — [12]) Ann. Chem. 293, 110. — [13]) Daselbst 292, 28 ff.



Tetraphenylenpinacolin aus Fluorenketon.
H. Klinger und C. Lonnes[1].

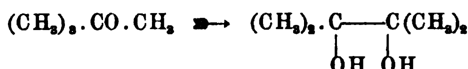
D. Organische heterocyklische Systeme.

1. Ringglieder: C, O.

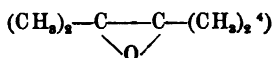


Dimethylglycidsäure aus Chloroxydimethylacrylsäure.
B. Prentice[2].

M. Delacre[3]) hat aus Pinacolin mittelst Bromwasserstoff dasselbe Dibromderivat erhalten, welches Pinacon liefert. Danach hat man entweder anzunehmen, Pinacolin lagert sich in Pinacon um:



oder Pinacolin (Siedepunkt 106°) ist symmetrisch:

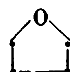


Letztere Formel gehört aber dem von Eltekoff[5]) dargestellten Tetramethyläthylenoxyd (Siedepunkt 95 bis 96°) an.



Monolacton der Dioxyfumarsäure. Aus Dioxymaleïnsäure, Eisessig und Bromwasserstoff. H. J. H. Fenton[6]).

Benzoylaldehydoaldol aus Aldehyd, Natrium und Benzoylchlorid. P. C. Freer[7]).



Methyldihydrofurfurantricarbonsäureester aus Acetessigester und Chlorfumar- bezw. -maleïnsäureester.
S. Ruhemann und E. A. Tyler[8]).

Phenyldihydrofurfurantricarbonsäureester aus Chlorfumarsäureester und Natriumbenzoylessigester.

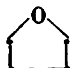
Methylfurfurandicarbonsäureester aus Natriummethylacetessigester und Chlorfumarsäureester. S. Ruhemann und C. G. L. Wolf[9]).

---

[1]) Ber. 29, 2152. — [2]) Ann. Chem. 292, 282. — [3]) Compt. rend. 122, 1203. — [4]) Daselbst 123, 246. — [5]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 14, 391. — [6]) Chem. Soc. J. 69, 561. — [7]) Americ. chem. J. 18, 557 und Ann. Chem. 293, 332. — [8]) Chem. Soc. J. 69, 531. — [9]) Daselbst, S. 1384.

Analog: Dimethyldihydrofurfurandicarbonsäureester aus Chlorcrotonsäureester und Natriumacetessigsäureester. S. Ruhemann und C. G. L. Wolf [1]).

Sprengung des Furfurankerns der δ-Furfuralllävulinsäure durch alkoholische Salzsäure. E. A. Kehrer und E. Hofacker [2]).



Aethyl-, Propyl-, Isopropylvalerolacton aus den entsprechenden Allylessigsäuren. E. Hjelt [3]).

Methylcarbocaprolactonsäure aus Allylmethylbernsteinsäure [4]).

Isocaprolacton aus β-Oxyisocapronsäure. L. Braun [5]).

Lacton des α, α, β-Trimethyl-β-hydroxyadipinsäuremonoäthylesters. W. H. Perkin jun. und J. F. Thorpe [6]).

α-Methylbutyrolactoncarbonsäureester aus γ-Chlor- oder Bromäthylisobernsteinsäureester. R. Marburg [7]).

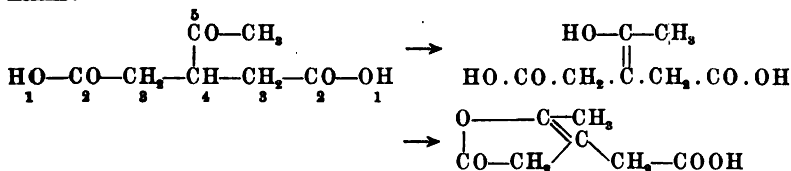
Lacton der βγ-Diphenyl-γ-hydroxybuttersäure. Aus den Salzen der letzteren beim Ansäuern. F. R. Japp und G. D. Lander [8]).

Lacton der α-Dibenzoylbernsteinsäure. L. Knorr [9]).

Lacton aus α-Pinonsäure. A. v. Baeyer [10]).

$$\begin{array}{c} CO{-}CH_3 \\ | \\ HOCO{-}CH_2{-}CH{-}CH_2{-}COOH \end{array}$$

W. O. Emery [11]) beobachtete, dafs die β-Acetglutarsäure sich nicht rein erhalten liefs, da sie eine aufsergewöhnlich grofse Neigung zur Anhydridbildung zeigt. Dies dürfte wohl auf der räumlichen Collision der Hydroxylgruppen mit der Ketogruppe beruhen. Zur Vermeidung der Collisionen wird die Enolform erzeugt, aus welcher dann Wasser austreten kann:



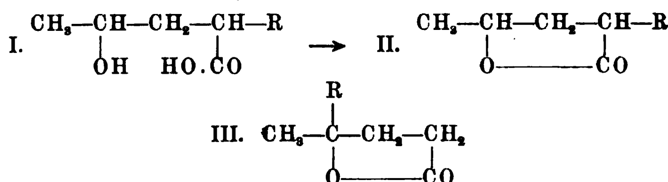
Der Wasseraustritt findet deswegen hier leichter statt als bei gewöhnlichen Lactonen, da zwei Carboxylgruppen in analogen Stellungen concurriren.

---

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1392. — [2]) Ann. Chem. 294, 165. — [3]) Ber. 29, 1857. — [4]) Daselbst, S. 1860. — [5]) Monatsh. Chem. 17, 212. — [6]) Chem. News 74, 119. — [7]) Ann. Chem. 294, 104 ff. — [8]) Chem. News 73, 254. — [9]) Ann. Chem. 293, 85. — [10]) Ber. 29, 327. — [11]) J. pr. Chem. 53, 306.

Die entsprechende *β-Benzoyl*verbindung verhält sich anders[1]. Sprengung des Lactonringes zu Desylessigsäure durch Reduction. E. Erlenmeyer jun.[2].

E. Hjelt[3]) stellt folgende Reihe auf für die Geschwindigkeit, mit welcher Lactone (II) aus den Oxysäuren (I) entstehen:



	Ac.
R = H	0,0027
= i-C_3H_7	0,0085
= n-C_3H_7	0,0100
= C_2H_5	0,0104

Der Unterschied ist hier also in Bezug auf die einzelnen Alkyle geringer, als wenn dieselben in der *γ*-Stelle (III) stehen[4]).

Ferner wurden gemessen die Lactonisirung der l-Mannon-, l-Gulon-, a-Glucohepton-, l-Arabon-, Zucker- und Schleimsäure[5]).

Discussion der Bildung der Tetronsäure. L. Wolff[6]).

Sprengung der Dibromtetronsäure[7]).

Anhydrocamphoronsäuren, Trimethylbernsteinsäureanhydrid. J. Bredt, E. Arntz, A. Helle[8]).

Bernsteinsäureanhydrid aus Natriumsalz und Essigsäureanhydrid. G. Oddo und C. Manuelli[9]).

Methylisopropylbernsteinsäureanhydride aus der Cis- und Trans-Säure. W. H. Bentley, W. H. Perkin jun., J. F. Thorpe[10]).

Sym. Diisopropylbernsteinsäureanhydrid. Gegen Wasser sehr beständig. K. Auwers und F. Schlosser[11]).

Phenylbernsteinsäureanhydrid, o-Oxy- und o-Acetoxyphenylbernsteinsäureanhydrid. J. Bredt und O. Kallen[12]).

Anhydrid der Acetonylbernsteinsäure aus der Säure beim Destilliren im Vacuum. W. O. Emery[13]).

Anhydrid der Acetoxyltrimethylbernsteinsäure. Anhydrid der Oxytrimethylbernsteinsäure. K. Auwers u. G. v. Campenhausen[14]). [Vergl. A. Bergrath und G. Komppa[15]).]

---

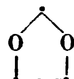
[1]) J. pr. Chem. **53**, 314. — [2]) Ber. **29**, 2587. — [3]) Daselbst, S. 1858. — [4]) Daselbst **24**, 1236; **27**, 3331. — [5]) Daselbst **29**, 1862. — [6]) Ann. Chem. **291**, 226. — [7]) Daselbst, S. 240. — [8]) Daselbst **292**, 85, 116. — [9]) Accad. dei Lincei, Rend. **5** [2], 265. — [10]) Chem. Soc. J. **69**, 280. — [11]) Ann. Chem. **292**, 170, 176, 186, 189. — [12]) Daselbst **293**, 349, 368, 369. — [13]) J. pr. Chem. **53**, 305. — [14]) Ber. **29**, 1545. — [15]) Daselbst, S. 1620.

Sprengung des Isodibrombernsteinsäureanhydrids durch Basen. K. Auwers, Th. Schiffner, W. Singhof [1]).

Pyrocinchonsäure aus Aethantetracarbonsäure. C. A. Bischoff [2]).

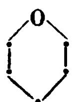
Diphenylmaleïnsäureanhydrid aus Diphenylcyclopentenon bei der Oxydation. F. R. Japp und G. D. Lander [3]).

Anhydride der Diacetyl- (und der Dibenzoyl-)dioxymaleïnsäure aus der Dioxymaleïnsäure mit Acetylchlorid. H. J. H. Fenton [4]).



Methylenäther der activen α-Oxybuttersäure. Th. A. Guye und Ch. Jordan [5]).

Dimethylengluconsäure. Aus Formaldehyd und Gluconsäure; Methylenzuckersäure; Monomethylenweinsäure. W. Henneberg und B. Tollens [6]).

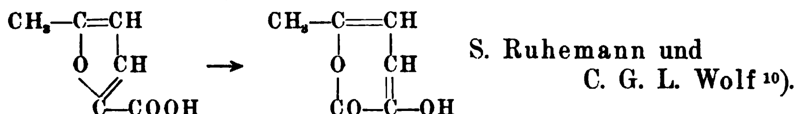


Dimethyltetrahydropyrondicarbonsäureester aus Acetondicarbonsäureester und Acetaldehyd. Analog: Benzaldehyd. P. Petrenko-Kritschenko und S. Stanischewsky [7]).

Diphenyldimethyltetrahydropyron aus Benzaldehyd und Diäthylketon. (Aceton giebt den Ring nicht.) D. Vorländer und K. Hobohm [8]).

Tetrahydro-γ-pyronderivat aus Monobenzoldiäthylketon mit Benzaldehyd. D. Vorländer und K. Hobohm [9]).

Methylhydroxycumalin aus Methylfurfurancarbonsäure.



S. Ruhemann und C. G. L. Wolf [10]).

Sprengung des α-Phenylcumalins zu δ-Phenylvaleriansäure. J. A. Leben [11]).

Condensationsproduct aus Benzil und Acetessigester. F. R. Japp und G. D. Lander [12]).

α-Methylglutarsäureanhydrid. K. Auwers [13]).

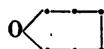
β, β-Dimethylglutarsäureanhydrid; Isopropylglutarsäureanhydrid. W. H. Perkin jun. [14]).

---

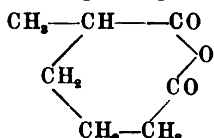
[1]) Ann. Chem. **292**, 232. — [2]) Ber. **29**, 1293. — [3]) Chem. News **73**, 254. — [4]) Chem. Soc. J. **69**, 550. — [5]) Bull. soc. chim. **15**, 496. — [6]) Ann. Chem. **292**, 31, 40, 55. — [7]) Ber. **29**, 995, 996. — [8]) Daselbst, S. 1353. — [9]) Daselbst, S. 1836. — [10]) Chem. Soc. J. **69**, 1389. — [11]) Ber. **29**, 1673. — [12]) Chem. Soc. J. **69**, 736. — [13]) Ann. Chem. **292**, 210. — [14]) Chem. Soc. J. **69**, 1475, 1496.

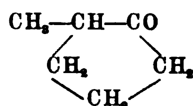
Anhydrocamphoronsäure. J. Bredt, E. Arntz, A. Helle[1]).

Sprengung des Bromtrimethylglutarsäureanhydrids und des Dibromdimethylglutarsäureanhydrids durch Basen. K. Auwers, Th. Schiffner, W. Singhof[2]).

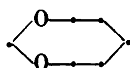

Adipinsäureanhydrid. L. Etaix[3]).

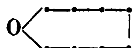
Anhydride der α-Alkyladipinsäuren. Bei der Destillation entsteht ein fünfgliedriger Ring:

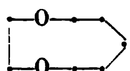


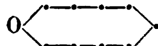
= CO_2 +


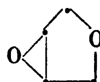
C. Montemartini[4]).

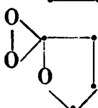

Methylenester der fumaroiden sym. Dimethylglutarsäure. Zerfällt beim Erhitzen im Vacuum in Anhydrid. K. Auwers[5]).

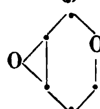

Korksäureanhydrid. L. Etaix[6]).

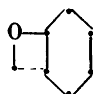

Aethylenester der fumaroiden sym. Dimethylglutarsäure. Zerfällt beim Erhitzen im Vacuum in Anhydrid. K. Auwers[7]).

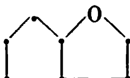

Azelaïnsäureanhydrid. L. Etaix[8]).


Monomethylenzuckersäurelacton. W. Henneberg und B. Tollens[9]).


(?) Bernsteinsäuresuperoxyd. L. Vanino und E. Thiele[10]).

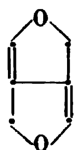

Chloralosen. L. Hanriot[11]).


Saliretin aus Saligenin. A. Voswinkel[12]).

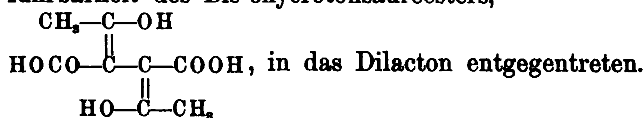

Lacton der β-Anhydrobenzillävulinsäure. Aus den Salzen beim Ansäuern. F. R. Japp, T. S. Murray[13]).

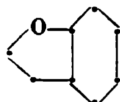
---

[1]) Ann. Chem. 292, 85. — [2]) Daselbst, S. 229. — [3]) Ann. chim. phys. 8, 370. — [4]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 228; Gazz. chim. ital. 26 [II], 275, 288. — [5]) Ann. Chem. 292, 202. — [6]) Ann. chim. phys. 8, 387. — [7]) Ann. Chem. 292, 202. — [8]) Ann. chim. phys. 8, 398. — [9]) Ann. Chem. 292, 44. — [10]) Ber. 29, 1729. — [11]) Compt. rend. 122, 1127. — [12]) Pharm. Zeit. 41, 543. — [13]) Chem. News 74, 105.

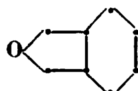


L. Knorr[1]) erörtert die räumlichen Schwierigkeiten, die der erwarteten, aber nicht ermöglichten Ueberführbarkeit des Bis-oxycrotonsäureesters,





α-Cuamarylphenylketon aus Acetyl-2-oxybenzalacetophenonbromid. St. v. Kostanecki u. J. Tambor[2]).



Lacton aus Chloralhydrat und Resorcin. J. T. Hewitt und F. G. Pope[3]).

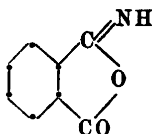
Lacton der α-Brom-β-oxypropionisophtalsäure aus Dibromnaphtochinoncarbonsäure und Alkali. Th. Zincke und Br. Francke[4]).

Dilacton aus o-Benzoylbenzoësäure beim Reduciren. F. Ullmann[5]).

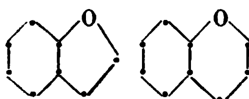
Phenylphtalid aus o-Cyan-α-chlordiphenylmethan und Salzsäure. S. Gabriel und R. Stelzner[6]).

Phtalsäureanhydrid aus Natriumsalz mit Essigsäureanhydrid. G. Oddo und C. Manuelli[7]).

Sprengung des Phtalidringes im Phenolphtaleïndimethyläther durch Alkali. E. Grande[8]).



Phtalimid. Spaltungsgeschwindigkeit: 0,08705. A. Miolati[9]).

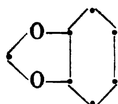


Discussion dieser Systeme für die Condensationsproducte von Benzaldehyd mit Chloracetopyrogallol. L. Kesselkaul und St. v. Kostanecki[10]); vergl. P. Friedländer und H. Rüdt[11]).

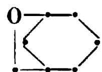
Discussion dieser Systeme für die Flavonderivate, sowie Ringschlüsse aus Chlorgallacetophenon und Benzaldehyden. P. Friedländer und R. Löwy[12]).

---

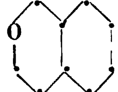
[1]) Ann. Chem. **293**, 95. — [2]) Ber. **29**, 237, 248. — [3]) Chem. Soc. J. **69**, 1269. — [4]) Ann. Chem. **293**, 134, 166. — [5]) Daselbst **291**, 19. — [6]) Ber. **29**, 1315. — [7]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 269. — [8]) Gazz. chim. ital. **26** [I], 227. — [9]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 376. — [10]) Ber. **29**, 1886. — [11]) Daselbst, S. 878. — [12]) Daselbst, S. 2430—2435.



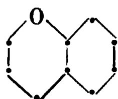
Methylenbrenzcatechin. Ausbeute viel schlechter als beim Aethylenderivat. Ch. Moureu[1]).



Discussion dieses Systems für das *Pinol.* O. Wallach[2]).

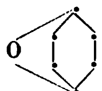


Nitrophenylcyanisocumarin aus o-Cyanbenzylcyanid und m-Nitrobenzoylchlorid und Analoge. C. A. Harper[3]).

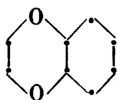


Propyldihydrocumaran aus Propyldihydrocumarketon bei der Reduction. C. Harries und G. Busse[4]).

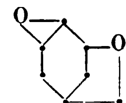
Flavonderivate aus Benzaldehyden und o-Oxyacetophenonalkoholen. P. Friedländer und H. Rüdt[5]).



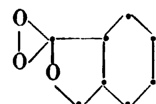
Discussion dieses Systems für das *Cineol.* O. Wallach[6]).



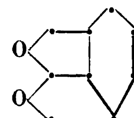
Anhydrid der Brenzcatechinoxacetsäure. G. Tobias[7]).



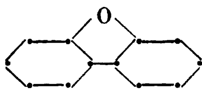
Dieses System nimmt O. Wallach[8]) im Anhydrid des Pinolglycols an.



Discussion dieser Combination für die Superoxyde der Phtalsäure. L. Vanino und E. Thiele[9]).



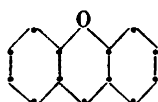
Dilacton aus Phenylglyoxyldicarbonsäure. C. Graebe und F. Bosse[10]).



Bisphenylenoxyd aus Phenyläther (o-Diazochlorid). C. Graebe und F. Ullmann[11]).

---

[1]) Bull. soc. chim. **15**, 655. — [2]) Ann. Chem. **291**, 358. — [3]) Ber. **29**, 2543. — [4]) Daselbst, S. 377. — [5]) Daselbst, S. 878, 1751—1755. — [6]) Ann. Chem. **291**, 350. — [7]) Ber. **29**, 1193. — [8]) Ann. Chem. **291**, 358. — [9]) Ber. **29**, 1729. — [10]) Ann. Chem. **290**, 214. — [11]) Ber. **29**, 1876.

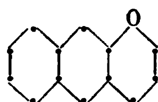


Monomethylxanthon (?) aus o-Kresol und Bleioxyd. Xanthon aus phenylsalicylsaurem Calcium. B. Jeiteles[1]).

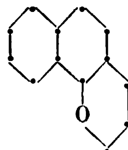
Fluoresceïn der Hemimellithsäure. C. Graebe und M. Leonhardt[2]).

Eosinconstitution. R. und H. Meyer[3]).

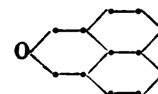
Pyroninconstitution. J. Biehringer[4]).



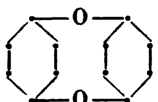
Dieser Ring wird im α-Lapachon angenommen. S. C. Hooker[5]).



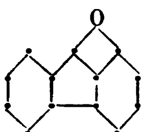
Dieser Ring wird im β-Lapachon angenommen. S. C. Hooker[6]).



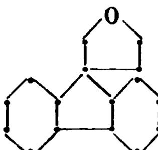
Naphtalsäureanhydrid aus Natriumsalz und Essigsäureanhydrid. G. Oddo und C. Manuelli[7]).



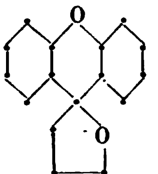
Discussion dieser Combination für die Constitution des Chinhydrons. C. L. Jackson und G. Oenslager[8]).



Discussion dieser Combination für das sogenannte rothe Pseudodiphenylenketon. W. Kerp[9]).



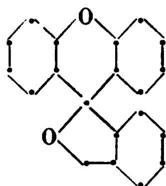
Diphenyldiphenylenbernsteinsäure*anhydrid* (Säure existirt nicht!) aus Benzilsäure und Schwefelsäure. H. Klinger und C. Lonnes[10]).



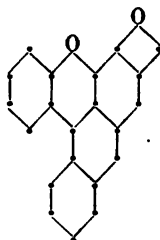
Sprengung des Diacetylcitraconfluoresceïns durch Oxydation. J. T. Herwitt und F. G. Pope[11]).

---

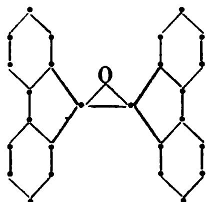
[1]) Monatsh. Chem. 17, 62, 67. — [2]) Ann. Chem. 290, 236. — [3]) Ber. 29, 2624. — [4]) J. pr. Chem. 54, 217—258. — [5]) Chem. Soc. J. 69, 1373. — [6]) Daselbst, S. 1381. — [7]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 269. — [8]) Americ. chem. J. 18, 1. — [9]) Ber. 29, 232. — [10]) Daselbst, S. 378. — [11]) Daselbst, S. 2826.



Phtaleïnconstitution. R. u. H. Meyer[1]).



Cörulein, vergl. G. Schultz und P. Julius[2]).

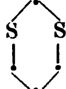


Dibiphenylenäthylenoxyd aus dem Bromid des Dibiphenylenäthylens durch Wasser bei 150°. C. Graebe und H. Stindt[3]).

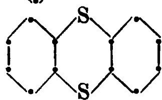
2. **Ringglieder: C, S.**



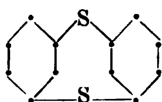
Gluconäthylenmercaptal aus Glucon und Aethylenmercaptan und Analoge. W. T. Lawrence[4]).



Glucontrimethylentrimercaptan aus den Componenten. W. T. Lawrence[5]).

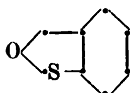


Thianthrenderivate. F. Krafft und R. E. Lyons[6]).

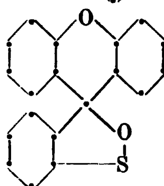


(?) Hexamethyldiphenylendisulfin aus *Mesitylen*, Schwefel und Aluminiumchlorid. P. Genvresse[7]).

3. **Ringglieder: C, O, S.**



Discussion dieser Combination für das isomere o-Sulfobenzoësäuredianilid. J. Remsen und J. R. Hunter[8]).



Fluoresceïnderivate aus Resorcin und o-Sulfobenzoylchlorid. J. Remsen und S. R. Mc Kee[9]).

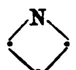
[1]) Ber. 29, 2628. — [2]) Tabellarische Uebersicht, 3. Aufl., S. 143. — [3]) Ann. Chem. 291, 5. — [4]) Ber. 29, 547 ff. — [5]) Daselbst, S. 548. — [6]) Daselbst, S. 439. — [7]) Bull. soc. chim. 15, 1039. — [8]) Americ. chem. J. 18, 818. — [9]) Daselbst, S. 803.

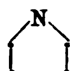
4. Ringglieder: C, N.

 (?) Verbindung aus Bromphenylaceton und Ammoniak. A. Kolb[1]).

 Aus Phenylhydrazin und Formaldehyd. J. W. Walker[2]).

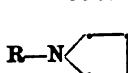
Sprengung der Diazoessigester durch Sulfite. F. Bayer & Co.[3]).

 Aus disubstituirten Malonsäurenitrilen: $R_2 . C<^{CN}_{CN}$, kann dieser Ring bei der Substitution *nicht* erhalten werden. G. Evera und E. Beste[4]).

 (?) Aus Aldehydammoniak und Cyanessigester. Fr. Riedel[5]).

 Succinimid aus Bernsteinsäureanhydrid und Harnstoff. F. L. Dunlap[6]).

Succinimid aus Anhydrid und Sulfocarbanilid. F. L. Dunlap[7]).

 Die Stabilität der Succinimide wurde von A. Miolati und A. Lotti[8]) an den isomeren Xylylderivaten geprüft. Es ergab sich folgender Vergleich:

R		R		R	
C_6H_5	2,27				
o . $C_6H_4CH_3$	0,8558	CH_3, CH_3 (Xylyl)	0,8147	CH_3, CH_3 (Xylyl)	0,8653
m . $C_6H_4CH_3$	1,098	CH_3, CH_3 (Xylyl)	1,270	CH_3, CH_3 (Xylyl)	0,1571
p . $C_6H_4CH_3$	1,12	CH_3, CH_3 (Xylyl)	1,145	CH_3, CH_3 (Xylyl)	0,8757

Bernsteinsäuretolil, -naphtil und -nitroanile; as-Dimethylbernsteinsäuretolil, -naphtil; Tetramethylbernsteinsäureanil, -tolil, -naphtil, -Benzidin- und o-phenylendiaminderivat. K. Auwers und F. Schlosser[9]).

Symmetrisches Diisopropylbernsteinsäureimid, Anil, p-Tolil, β-Naphtil. K. Auwers und F. Schlosser[10]).

---

[1]) Ann. Chem. **291**, 263. — [2]) Chem. Soc. J. **69**, 1281. — [3]) Ber. **29**, 723. — [4]) Gazz. chim. ital. **26** [II], 221, 244. — [5]) J. pr. Chem. **54**, 553. — [6]) Americ. chem. J. **18**, 336. — [7]) Daselbst, S. 340. — [8]) Accad. dei Lincei, Rend. **5** [I], 96. — [9]) Ann. Chem. **292**, 176 ff. — [10]) Daselbst, S. 173.

Aminoäthylidensuccinimid aus Acetsuccinsäureester und Ammoniak. J. Guareschi[1]).

Methylisopropylbernsteinsäureanil aus den cis- und trans-Monoaniliden. W. H. Bentley, W. H. Perkin jun. und J. F. Thorpe[2]).

Oxymethylbernsteinsäureanil und p-Tolil. K. Auwers und G. v. Campenhausen[3]); vergl. A. Bergroth und G. Komppa[4]).

Succinyl-p-nitranil aus Succinylchlorid. B. Pawlewski[5]).

Substituirte Maleïnsäureimide aus Maleïnsäuremonoamiden und aus sauren äpfelsauren Aminsalzen. A. Piutti und E. Giustiniani[6]).

Dichlor(brom)maleïnsäureimid aus den entsprechenden Maleïnursäuren beim Erhitzen. F. L. Dunlap[7]).

$CH_3{-}C{-}CO$ / $H{-}C{-}CO$ >NH — Citraconimid. Geschwindigkeit der Spaltung des Ringes. A. Miolati[8]).

$CH_3{-}C{-}CO$ / $CH_3{-}C{-}CO$ >NH — Pyrocinchonsäureimid. Der Ring ist nach A. Miolati[8]) beständiger als der der vorigen Verbindung, indem das Verhältnifs der Spaltungsgeschwindigkeiten 1,2139 : 0,3184 ist.

Pyrrolderivate aus Ammoniak, Phenylhydrazin und Diacylbernsteinsäureestern. J. Schmidt[9]).



Pyrazolonderivat aus Hydrazinisobuttersäure und Acetessigester. J. Thiele und K. Heuser[10]).

Pyrazolonderivat aus Acetessigester und Hydrazinpropionsäure. W. Traube[11]).

Phenylpyrazolidon aus β-Phenylhydrazinopropionsäure. C. Harries und G. Loth[12]).

Pyrazolonderivat aus Phenylhydrazon der Acetylphenacetylmalonester. H. Schott[13]).

Phenyldimethylpyrazolidon aus Phenylhydrazin und Dimethacrylsäure. B. Prentice[14]).

Pyrazolonderivate aus Phenylhydrazin und den isomeren β-Chlorcrotonestern. W. Autenrieth[15]).

---

[1]) Accad. Torino **31**, 978. — [2]) Chem. Soc. J. **69**, 283. — [3]) Ber. **29**, 1546. — [4]) Daselbst, S. 1623. — [5]) Daselbst, S. 2679. — [6]) Gazz. chim. ital. **26** [I], 431—440. — [7]) Americ. chem. J. **18**, 334. — [8]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 376. — [9]) Ann. Chem. **293**, 107. — [10]) Daselbst **290**, 3. — [11]) Ber. **29**, 674. — [12]) Daselbst, S. 514. — [13]) Daselbst, S. 1990, 1991, 1995. — [14]) Ann. Chem. **292**, 373. — [15]) Ber. **29**, 1653—1664.

Pyrazoloncarbonsäureester aus Hydrazin bezw. Phenylhydrazin und Chlorfumarsäureester. S. Ruhemann[1]).

Phenylchinoylmethylpyrazol aus γ-Acetacetylchinoyl und Phenylhydrazin. H. Weidel[2]).

Analog: Phenylmethylpyridylpyrazol. K. Micko[3]).

Phenylamidothiazobenzol aus Diazomethan und Nitrosomethylurethan und Analoges. H. v. Pechmann und A. Nold[4]).

Tartrazinconstitution und Bildung. R. Anschütz[5]).



Imidazolderivat aus Oxazol und Ammoniak. S. S. Minovici[6]).

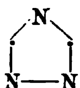
Constitution des Pinakolylsulfoharnstoffs. J. Heilpern[7]).

Lophin aus Benzoin, salzsaurem Benzamidin und Natronlauge. V. Kulisch[8]).

Diphenylacetylenharnstoff aus Harnstoff und Benzoin. A. N. Seal[9]). Oxamid, Malonamid und Succinamid reagiren *nicht* im analogen Sinn.

α-Dibenzylhydantoïn aus Dibenzylcyanacetamid mit Brom und Alkali. Analog: Dialkylderivate. G. Errera[10]).

Diphenylimidobiazolylmercaptan aus Benzoylphenylthiosemicarbazid. W. Marckwald und A. Bott[11]).



Pyrodiazol. Hydrogenisation desselben. A. Andreocci und N. Castoro[12]).

Triazole aus Formamid und Formyltolyl(naphtyl)hydrazinen. G. Pellizari und C. Massow[13]).

Triazole aus Semicarbaziden und Kalilauge. O. Widmann[14]).

Diphenyloxytriazol aus Phenylsemicarbazid und Benzaldehyd. G. Young[15]).

Triphenyltriazol aus Benzonitril und Phenylhydrazin. Analoge aus Tolu- und Naphtonitrilen. R. Engelhardt[16]).

Imidobiazolonderivate aus Methylphenylthiosemicarbazid und Phosgen. W. Marckwald und E. Sedlaczek[17]).

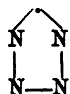
---

[1]) Chem. Soc. J. **69**, 1394. — [2]) Monatsh. Chem. **17**, 408. — [3]) Daselbst, S. 448. — [4]) Ber. **29**, 2588—2593. — [5]) Ann. Chem. **294**, 219—243. — [6]) Ber. **29**, 2103. — [7]) Monatsh. Chem. **17**, 231. — [8]) Daselbst, S. 302. — [9]) Americ. chem. J. **18**, 119. — [10]) Gazz. chim. ital. **26** [I], 197—211. — [11]) Ber. **29**, 2915, 2917, 2919. — [12]) Accad. dei Lincei, Rend. **5** [2], 343. — [13]) Gazz. chim ital. **26** [II], 413—430. — [14]) Ber. **29**, 1946—1953. — [15]) Daselbst, S. 2311 — [16]) J. pr. Chem. **54**, 152. — [17]) Ber. **29**, 2925.

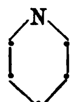
Allyldithiurazole aus Hydrazinsenfölderivat. M. Freund und K. L. Heilbrun [1]).

Thiourazol und Derivate aus Hydrazothiocarbonamid. M. Freund und A. Schrader [2]).

Mercaptotriazole aus Formyl-Acetylthiosemicarbazid und Derivaten. M. Freund [3]).



p-Monomethoxytriphenyltetrazoliumchlorid aus p-Methoxyformazylbenzol. E. Wedekind [4]).



Anile der Glutarsäuren. K. Auwers [5]).

Diphenylpiperidin- und -Pyridincarbonsäure aus Diphenacylketonsäure und Ammoniak. C. Paal [6]).

α-Phenylpyridin aus Phenylcumalin. J. A. Leben [7]).

Pyridinderivate aus Phenylcumalin. F. Severini [8]).

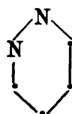
Diphenylhydrolutidindicarbonsäureester aus Benzylidenanilid und Acetessigester. Br. Lachowitz [9]).

Von demselben: p-Tolylderivat [10]).

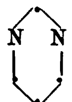
2, 6-Dimethylpyridin, 4, 5-dicarbonsäure aus 1′, 3′, 3-Trimethyl-1-hydroxyisochinolin bei der Oxydation. J. N. Collie und N. T. M. Wilsmore [11]).

Methylhydroxydihydropyridondicarbonsäuremonoamidäthylester aus Methyldihydrofurfurantricarbonsäureester mit Ammoniak. S. Ruhemann und E. A. Tyler [12]).

Aus Phenyldihydrofurfurantricarbonsäureester und Ammoniak. S. Ruhemann und C. G. L. Wolf [13]).



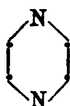
Hydropyridazinderivate aus der Acetessigesterverbindung des unsymmetrischen Phenylhydrazidoacetanilids und Schwefelsäure. H. Rupe und G. Heberlein [14]).



Lactylharnstoffe aus Succinamid, Brenzweinsäureamid durch Kaliumhypobromit. H. Weidel und E. Roithner [15]).

---

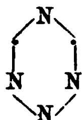
[1]) Ber. 29, 859. — [2]) Daselbst, S. 2506. — [3]) Daselbst, S. 2484. — [4]) Daselbst, S. 1851. — [5]) Ann. Chem. 292, 196 ff., 211 ff. — [6]) Ber. 29, 798. — [7]) Daselbst, S. 1673. — [8]) Gazz. chim. ital. 26 [II], 345. — [9]) Monatsh. Chem. 17, 351. — [10]) Daselbst, S. 353. — [11]) Chem. Soc. J. 69, 295. — [12]) Daselbst, S. 553. — [13]) Daselbst, S. 1384. — [14]) Ber. 29, 622. — [15]) Monatsh. Chem. 17, 184 ff.



Pyrazine aus Traubenzucker und Ammoniak. O. Brandes und C. Stöhr[1]).

Dibenzylpiperazin aus Bromäthylbenzylamin und Kali. S. Gabriel und R. Stelzner[2]).

Dimethyldiphenyldihydropyrazin aus Bromphenylaceton und Ammoniak. A. Kolb[3]).



Dihydrotetraphenyltriazin aus Benzonitril und Natrium. A. Lottermoser[4]).

Spaltung des Dihydrotetraphenyltriazins durch Phenylhydrazin. A. Lottermoser[5]).

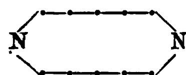
Methylbenzalbiuret aus Benzaldimethylharnstoff. H. Schiff[6]).



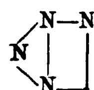
Aus Phenylhydrazin und Formaldehyd. C. Goldschmidt[7]).

Diphenyltetrazolin aus Formphenylhydrazin. G. Pellizari[8]).

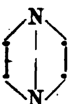
Tetrazinderivat aus Diphenylcarbaziddicarbonsäureester. H. Rupe[9]).



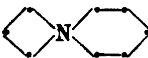
Discussion dieses Systems für die dimolekularen Anile, Tolile und Naphtile der substituirten Glutarsäuren. K. Auwers[10]).



Isotetrazolonderivate aus salpetriger Säure und Diphenylsemicarbazid oder -Sulfosemicarbazid. M. Busch und J. Becker[11]).



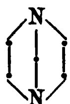
Dimethyldiphenylpyrazin aus Bromphenylaceton und Ammoniak. A. Kolb[12]).



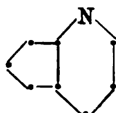
Trimethylenpiperyliumbromid aus n-γ-Brompropylpiperidin und Spaltung in dieses. S. Gabriel und A. Stelzner[13]).

---

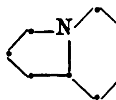
[1]) J. pr. Chem. **54**, 481. — [2]) Ber. **29**, 2384. — [3]) Ann. Chem. **291**, 262. — [4]) J. pr. Chem. **53**, 144. — [5]) Daselbst **54**, 140. — [6]) Ann. Chem. **291**, 370; Gazz. chim. ital. **26** [II], 392. — [7]) Ber. **29**, 1362. — [8]) Gazz. chim. ital. **26** [II], 431. — [9]) Ber. **29**, 829. — [10]) Ann. Chem. **292**, 197. — [11]) Ber. **29**, 1686—1691. — [12]) Ann. Chem. **291**, 261. — [13]) Ber. **29**, 2390—2391.



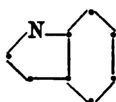
Methylenpiperazin aus Piperazin und Formaldehyd. G. Rosdalsky [1]).



Pyrhydrindenderivate aus Oxychinolinen und Chlor; Sprengungen des fünfgliedrigen Ringes. Th. Zincke und E. Winzheimer; K. Wiederhold [2]).



Tetrahydropropylphenylazindoncarbonsäureester aus Coniin und Benzalmalonester. J. Goldstein [3]).



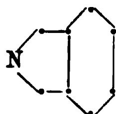
n-Oxyindol-α-carbonsäure aus o-Nitrobenzylmalonester; Sprengung des Ringes zu Azoxybenzoësäure. A. Reissert [4]).

Indol aus Diamidostilben. F. Baeyer & Co. [5]).

Indoxylsäure aus Phenylglycin-o-carbonsäure [6]).

Trimethylindoliumoxydhydrat aus Isobutyliden-methylphenylhydrazin. Dimethylindolinon aus Propionmethylphenylhydrazid. K. Brunner [7]).

Sprengung des Pr_2-Phenyloxyindols durch Oxydation zur Benzoylanthranilsäure, Benzoësäure und Nitrosobenzoësäure. E. Fischer [8]).



Phtalimid aus Phtalsäure und Aethylcyanid. J. A. Mathurs [9]).

Phtalimid aus Anhydrid mit Harnstoff oder Thioharnstoff. F. L. Dunlap [10]).

Aethylphtalimid aus Vinyläthylphtalamid. E. Ristenpart [11]).

Benzylphtalimidin durch Reduction von β-Dichlor-α-desoxybenzoin-o-carbonsäureamid. S. Gabriel und R. Stelzner [12]).

Methylenphtalimidylessigsäure aus Glycocoll und Acetophenon-α-carbonsäure; Methylenphtalmethimidin aus Methylamin und Acetophenon-o-carbonsäure. Benzylphtalimidin aus Desoxy-

---

[1]) J. pr. Chem. 53, 22. — [2]) Ann. Chem. 290, 324, 371. — [3]) Ber. 29, 816. — [4]) Daselbst, S. 646, 656. — [5]) Daselbst, S. 101. — [6]) Daselbst, S. 251. — [7]) Monatsh. Chem. 17, 253, 486. — [8]) Ber. 29, 2063. — [9]) Americ. chem. J. 18, 680. — [10]) Daselbst, S. 333, 338. — [11]) Ber. 29, 2529. — [12]) Daselbst, S. 2744.

benzoincarbonsäureamid durch Reduction. S. Gabriel und G. Giebe [1]).

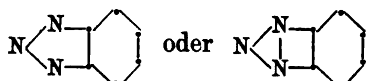
Imid der Hemimellithsäure aus Anhydrid und Ammoniak. C. Graebe und M. Leonhardt [2]).

Phtalazon, Phtalazin und Isoindolderivate aus Benzalphtalid, Propyliden-, Butyliden-, Isobutylidenphtalid. O. Bromberg [3]).

Benzaldehydin aus Dibenzyliden-o-Phenylendiamin. Analoges aus Amidophenylimido-β-buttersäureäthylester; aus Triamidobenzol und aus Naphthylendiamin und Benzaldehyd. O. Hinsberg und P. Koller [4]).

Derivate des Amido-Methoxydiphenylamins mit Salicylsäure, Ameisensäure, Schwefelkohlenstoff. P. Jacobson, M. Jänicke, Fr. Meyer [5]).

m-p-Amidocarboxamidobenzoësäure aus Amidouramidobenzoësäure. Th. Zincke und Br. Helmert [6]).



Constitution der Azimide. Th. Zincke und Br. Helmert [7]).

Discussion der Bindungsverhältnisse in den Azimidoverbindungen. *Sprengung* des sechsgliedrigen Ringes bei der Oxydation der Azimidobenzoësäure. Schliefsung des n-Ringes bei der Amidouramidobenzoësäure-Diamidobenzoësäure. Th. Zincke und Br. Helmert [8]).

Oxyazimide (Azimidole) aus o-Nitrohydrazinen. Th. Zincke [9]).

Sprengung und Uebergang des Phenylazimidobenzols in Carbazol. C. Graebe und F. Ullmann [10]).

Ch. A. Knüppel [11]) empfiehlt Arsensäure als Oxydationsmittel bei der Skraup'schen Synthese von Chinolin und seinen Derivaten.

Chinolinderivate aus Indolen. G. Ciamician [12]).

Dichinolylchinolin aus o-Amino-Benzaldehyd und Acetacetylchinolyl. H. Weidel [13]).

Chinaldincarbonsäure und Homologe aus Anilbrenztraubensäure. L. Simon [14]).

---

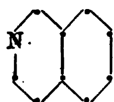
[1]) Ber. 29, 2518, 2521, 2525. — [2]) Ann. Chem. 290, 225. — [3]) Ber. 29, 1434—1442. — [4]) Daselbst, S. 1499, 1500, 1502. — [5]) Daselbst, S. 2682, 2683, 2689. — [6]) Ann. Chem. 291, 327. — [7]) J. pr. Chem. 53, 91—99. — [8]) Ann. Chem. 291, 313. — [9]) J. pr. Chem. 53, 341. — [10]) Ann. Chem. 291, 16. — [11]) Ber. 29, 703 und Ref., 723. — [12]) Daselbst, S. 2460—2483. — [13]) Monatsh. Chem. 17, 414. — [14]) Ann. chim. phys. 8, 471 ff.

Chinäthol aus Phenetidin und Glycerin. E. Grimaux[1]).

Hydrocarbostyril-β-carbonsäureester aus o-Nitrobenzylmalonester durch Reduction. A. Reissert[2]).

β-Phenyldihydrocarbostyril aus α-Phenyl-o-Amidozimmtsäure durch Reduction. R. Pschorr[3]).

Sprengung des Dichlortriketohydrochinolins durch Wasser oder Alkali. Th. Zincke und E. Winzheimer[4]).

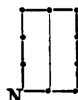


Isochinolinderivate aus Piperonal- und m-Oxybenzaldehydamidoaceton. P. Fritsch[5]).

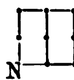
α-Acetonyl-β-3-dimethyl-1-hydroxyisochinolin aus dem Condensationsproduct von Diäthylaceton durch Behandlung mit Ammoniak. J. N. Collin und N. T. M. Wilsmore[6]).

Propylcyanisocarbostyril aus ψ-Dibutyryl-o-cyanbenzylcyanid und Alkali. J. M. Albahary[7]).

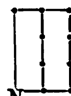
G. Ciamician und P. Silber[8]) vergleichen die cyklischen Systeme, welche im Dekahydrochinolin (I.), Granatanin (II.) und Tropanin (III.) vorliegen:



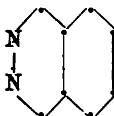
I.



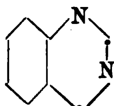
II.



III.



Phtalhydrazid aus Hydrazinhydrat und Phtalsäureester oder -Chlorid. E. Davidis[9]).



Chinazolinderivate aus o-Nitrobenzylformylaminderivaten. C. Paal[10]).

Tetrahydrochinazoline aus o-Amidobenzylaminen und Formaldehyd. M. Busch[11]).

Diphenylenbisdihydrochinazolin aus o-Dinitrodibenzyldiformylbenzidin beim Reduciren. F. Francis[12]).

Tetrahydrothiochinazolin aus o-Amidobenzhydrol und Rhodan-

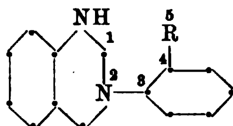
---

[1]) Bull soc. chim. **15**, 23. — [2]) Ber. **29**, 665. — [3]) Daselbst, S. 500. — [4]) Ann. Chem. **290**, 327. — [5]) Ber. **29**, Ref., 462. — [6]) Chem. Soc. J. **69**, 294. — [7]) Ber. **29**, 2393. — [8]) Gazz. chim. ital. **26** [II], 157. — [9]) J. pr. Chem. **54**, 67. — [10]) Daselbst, S. 269 ff. — [11]) Daselbst **53**, 414. — [12]) Ber. **29**, 1452.

wasserstoff. Analog schliefst Harnstoff mit o-Amidobenzhydrol und mit o-Amidobenzaldehyd den Ring. S. Gabriel und R. Stelzner[1]).

Anhydroformyl-m-nitro-o-amidobenzhydrazid aus Ameisensäure und m-Nitro-o-amidobenzhydrazid. K. Kratz[2]).

M. Busch[3]) konstatirte, dafs Tetrahydrochinazolinderivate mit einem Orthosubstituenten (*R.*)

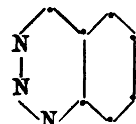


durch Mineralsäuren in Base und Aldehyd gespalten werden und erklärt diese Erscheinungen durch Heranziehung räumlicher Betrachtungen. Hier liegt wiederum ein charakteristisches Beispiel vor, wie durch Atomanhäufungen an *gewisser Stelle* (1:5) in der Molekel und dadurch hervorgerufene Spannungen die Stabilität bestimmter Atomgruppirungen vermindert werden kann.

Chinoxaline aus o-Phenylendiamin und Bromacetophenon, Alloxan, Brenztraubensäure (auch mit Methoxyphenylendiamin), α-Bromisobutterester, Chloressigester. — Nitrophenylendiamin und Glyoxal, Benzyl-Triaminobenzol mit Benzil, Alloxan. — Benzyl-o-phenylendiamin und Oxalsäure. O. Hinsberg[4]).

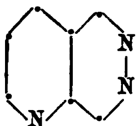
Phenylen-(o-Toluylen)oxamid aus o-Phenylen-(Toluylen-)diamin und Oxaläther. R. Meyer und A. Seeliger[5]).

Stilbazoniumbase aus Orthosemidinderivat und Benzil. P. Jacobson, M. Jänicke, Fr. Meyer[6]).



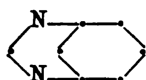
Dihydroketophentriazinoxim aus o-Amidobenzenylamidoxim und salpetriger Säure. J. Pinnow und P. Sämann[7]).

m-Nitrobenzazimide aus Nitroamidobenzamiden. K. Kratz[8]).



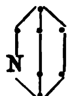
Diphenylchinolinazon aus β-Benzoylpicolinsäure und Phenylhydrazin. B. Jeiteles[9]).

[1]) Ber. 29, 1305, 1309, 1313. — [2]) J. pr. Chem. 53, 224. — [3]) Daselbst, S. 414—426. — [4]) Ann. Chem. 292, 246 ff. — [5]) Ber. 29, 2641. — [6]) Daselbst, S. 2683. — [7]) Daselbst, S. 625. — [8]) J. pr. Chem. 53, 211. — [9]) Monatsh. Chem. 17, 526.



m-Phenylenharnstoff aus Kaliumcyanid und Acetylphenylendiamin. H. Schiff und A. Ostrogovich[1].

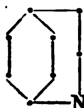
m-Phenylenharnstoff aus Isophtalazid und Wasser. E. Davidis[2].



Sprengung des Tropinonjodmethylats in Dimethylamin und Dihydrobenzaldehyd. R. Willstätter[3]; vergl. G. Ciamician und P. Silber[4].

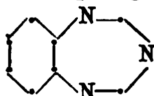


Aus Aminotrimethylpiperidin durch successive Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid. C. Harries[5].

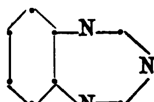


Schema der Granataninbasen. G. Ciamician und P. Silber[6].

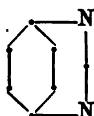
Sprengung des C_6-Ringes[7].



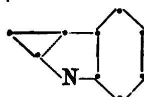
o-Phenylenbiguanid aus Phenylendiamin und Dicyandiamid. R. Ziegelbauer[8].



Versuche, dieses System aus o-Amidobenzylphenylhydrazin und Formaldehyd zu erzeugen, waren erfolglos. M. Busch[9].

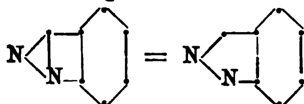


p-Phenylenharnstoff aus Terephtalazid und Wasser. E. Davidis[10].



Discussion dieses Systems für den Uebergang von Indolkörpern in Chinolinderivate. G. Ciamician und A. Piccinini[11].

Vergl. G. Ciamician und G. Boeris[12].

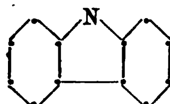


Indazolconstitution und Entstehung des Oxyphenylderivates aus Amidobenzophenon. K. Auwers[13].

---

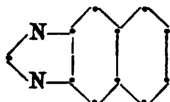
1) Ann. Chem. 293, 384. — 2) J. pr. Chem. 54, 70—86. — 3) Ber. 29, 402. — 4) Daselbst, S. 493. — 5) Daselbst, S. 528. — 6) Daselbst, S. 482. — 7) Daselbst, S. 487. — 8) Monatsh. Chem. 17, 649. — 9) J. pr. Chem. 53, 426. — 10) Daselbst 54, 87. — 11) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 7, 56. — 12) Daselbst, S. 160. — 13) Ber. 29, 1255—1271.

Indazol aus Nitroxylidin. S. Gabriel und K. Stelzner[1]).

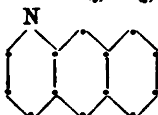


Carbazol aus Phenylazimidobenzol beim Erhitzen. C. Graebe und F. Ullmann[2]).

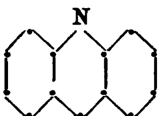
Ditolylimid aus o-Toluidin. H. Seyberth[3]).



o-Benzylenimidazolylmercaptan aus Amidohydrindonchlorhydrat und Kaliumrhodanat. S. Gabriel und R. Stelzner[4]).

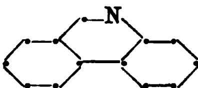


Methylcinchoninsäure aus β-Naphtylaminobrenztraubensäure. L. Simon[5]).

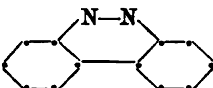


Acridon aus o-Aminobenzophenon und Bleioxyd. C. Graebe und F. Ullmann[6]).

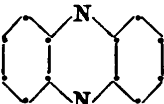
Acridon aus Salicylanilid. A. Pictet und A. Hubert[7]).



Phenanthridine aus Acyl-o-aminobiphenylen. A. Pictet und A. Hubert[8]).



Diphenylenazon aus Diphenyl-o-dihydrazin. E. Täuber[9]).



*Indulin*constitution: O. Fischer und E. Hepp[10]). *Safranin*constitution: O. Fischer[11]), R. Nietzki[12]), F. Kehrmann[13]).

Benzindulonderivat aus o-Chlorbenzolazosalicylsäure. J. F. Hewitt und H. E. Stevenson[14]).

Anilidoaposafranin durch Oxydation von o-Amidodiphenylamin. O. Fischer und A. Dischinger[15]).

Aposafranon aus Dinitrophenyl-o-aminodiphenylamin. F. Kehrmann und H. Bürgin[16]).

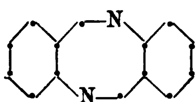
Ringschlüsse aus Chinonen und o-Diaminen. F. Kehrmann[17]).

---

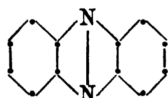
[1]) Ber. 29, 304. — [2]) Ann. Chem. 291, 16. — [3]) Ber. 29, 2594. — [4]) Daselbst, S. 2607. — [5]) Ann. chim. phys. 8, 481. — [6]) Ann. Chem. 291, 16. — [7]) Ber. 29, 1190. — [8]) Daselbst, S. 1182. — [9]) Daselbst, S. 2271. — [10]) Daselbst, S. 361. — [11]) Daselbst, S. 1870—1873. — [12]) Daselbst, S. 1442—1446. — [13]) Ann. Chem. 290, 252. — [14]) Chem. Soc. J. 69, 1261. — [15]) Ber. 29, 1603. — [16]) Daselbst, S. 1819. — [17]) Ann. Chem. 290, 252—306.

p-Amidomethoxyphenazin aus Dinitro-p-methoxydiphenylamin. O. Fischer[1]).

Oxytoluphenoxazon aus Dioxytoluchinon und o-Aminophenol. F. Kehrmann und H. Bürgin[2]).

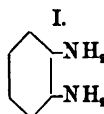


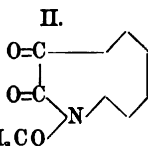
Diphenylphenhomazin aus o-Amidobenzophenon. A. Sondheimer[3]).

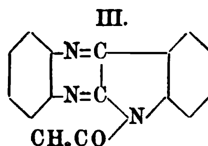


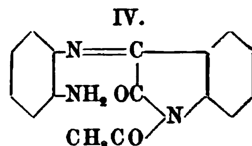
Discussion der Safraninformeln. F. Kehrmann[4]).

E. Schunck und L. Marchlewski[5]) beobachteten, dafs o-Phenylendiamin (I.) mit *Acetyl*isatin (II.) nicht doppelt (III.), sondern nur einfach (IV.) reagirt:

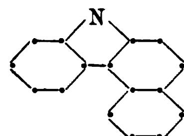




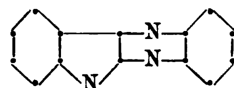




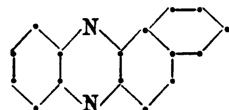
Sie meinen, dafs sich dies unerwartete Resultat vielleicht auf ähnliche Ursachen zurückführen liefse, wie das Nichtzustandekommen gewisser Oxime oder Ester. Das käme also auf räumliche Behinderung durch die Acetylgruppe hinaus.



Phenylnaphtylcarbazolcarbonsäure aus Oxynaphtolsäure und Phenylhydrazin. M. Schröpff[6]).



Indophenazin aus o-Amidophenimesatin. E. Schunck und L. Marchlewski[7]).



Azoniumverbindung aus Naphtochinonsulfosäure und Phenyl-o-phenylendiamin. F. Kehrmann und E. Locher[8]).

Azoniumderivate des Aposafranins, Rosindulins und dessen Isomerer. F. Kehrmann und W. Schaposchnikoff[9]).

---

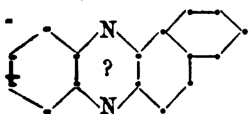
[1]) Ber. 29, 1875. — [2]) Daselbst, S. 2076. — [3]) Daselbst, S. 1272. — [4]) Ann. Chem. 290, 252 ff., 306. — [5]) Ber. 29, 194. — [6]) Daselbst, S. 267. — [7]) Daselbst, S. 195. — [8]) Daselbst, S. 2073. — [9]) Daselbst, S. 2967.

Azoniumderivat aus Naphtochinon und Phenyl-o-phenylendiamin. F. Kehrmann[1]).

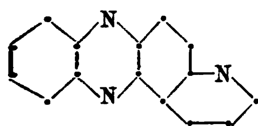
Induline und Safranine. Ringschlüsse aus Chinonen und o-Diaminen. F. Kehrmann[2]).

Isorosinduline. O. Fischer und E. Hepp[3]).

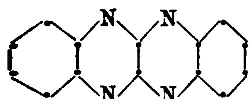
Safranine. R. Nietzki[4]).



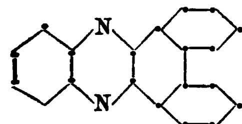
Dibromnaphtazincarbonsäure aus o-Phenylendiamin und Dibromnaphtochinoncarbonsäure. Analoges aus dem Hydroxyderivat. Th. Zincke und Br. Francke[4]).



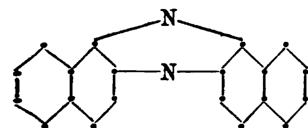
Dichlorchinolinphenazin aus o-Phenylendiamin und Dichlorchinolinchinon. Analog aus Chloroxychinolinchinon. Th. Zincke und K. Wiederhold[5]).



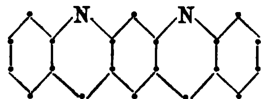
Fluoflavin aus o-Phenylendiamin und Dichlorchinoxalin. O. Hinsberg und J. Pollak[6]).



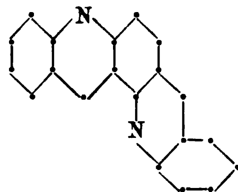
Phenylphenanthrophenazoniumhydroxyd aus o-Amidodiphenylamin und Phenanthrenchinon. O. Hinsberg und H. Garfunkel[7]).



Amidonaphtazinderivate aus Naphtochinon und Naphtylendiamin. O. Fischer und R. Albert[8]).



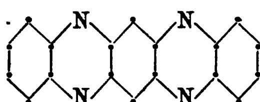
oder



Condensationsproduct aus Anthranilsäure und Phloroglucin. St. Niementowski[9]).

---

[1]) Ber. **29**, 2318. — [2]) Ann. Chem. **290**, 247 ff., 306. — [3]) Ber. **29**, 2752—2760. — [4]) Ann. Chem. **293**, 136. — [5]) Daselbst **290**, 379 ff. — [6]) Ber. **29**, 784. — [7]) Ann. Chem. **292**, 266. — [8]) Ber. **29**, 2086. — [9]) Daselbst, S. 77.


Fluorindinconstitution und -darstellung aus o-Diaminen. F. Kehrmann und H. Bürgin[1]).

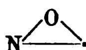
Azoniumchlorid aus o-Aminodiphenylamin, Phenyl-o-phenylendiamin und Benzoësäure. F. Kehrmann und H. Bürgin[2]).

Aus Di-o-nitrodianilidochinon bei der Reduction. J. Leicester[3]).

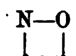
Phenylfluorindin aus Aposafranin und o-Phenylendiamin. O. Fischer und J. Hepp[4]).

Monophenylfluorindin aus Anilidosafranin und o-Phenylendiamin. O. Fischer und B. Dischinger[5]).

5. Ringglieder: C, O, N.


Dieser Ring entsteht bei der elektrolytischen Reduction von Nitroaldehyden oder von Nitrokörpern bei Anwesenheit von Aldehyden. L. Gattermann[6]).

Isonitrokörper. A. Hantzsch und O. W. Schultze[7]).


Nachweis, dafs die Glycine geschlossene Ketten sind. J. Sakurai[8]).


Isoxazolderivat aus α-Acetacetylpyridyloxim. A. Micko[9]).

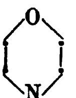

Oxazole aus aromatischen Aldehyden und Aldehydcyanhydrinen. S. S. Minovici[10]).

Oxazole aus Benzaldehydcyanhydrin und Benzaldehyd. E. Fischer[11]).

Diphenyldihydroaciazoxol aus Diphenyloxäthylamin u. Phosgen. Analog Phosgen reagirt Schwefelkohlenstoff. H. G. Söderbaum[12]).

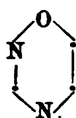
Sprengung des μ-Phenyloxazolins zu Oxäthylbenzylamin bei der Reduction. S. Gabriel und R. Stelzner[13]).


μ-β-Phenylmethylpentoxazolin aus γ-Chlorbutylbenzamid. A. Luchmann[14]).

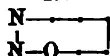

Benzylmorpholin aus Dioxyäthylbenzylamin. S. Gabriel und R. Stelzner[15]).

---

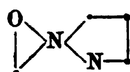
[1]) Ber. 29, 1246. — [2]) Daselbst, S. 1821. — [3]) Chem. News 74, 236. — [4]) Ber. 29, 367. — [5]) Daselbst, S. 1607. — [6]) Daselbst, S. 3037, 3040. — [7]) Daselbst, S. 2251—2267. — [8]) Chem. News 73, 106. — [9]) Monatsh. Chem. 17, 452. — [10]) Ber. 29, 2097. — [11]) Daselbst, S. 205. — [12]) Daselbst, S. 1211, 1212. — [13]) Daselbst, S. 2382. — [14]) Daselbst, S. 1428. — [15]) Daselbst, S. 2386.



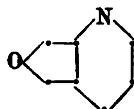
Benzenylamidoximbuttersäureesoanhydrid aus α-Brombuttersäureäthylester und Benzenylamidoxim. A. Werner und R. Falck[1]).



Weinsäurephenylhydrazinderivat. H. Causse[2]).

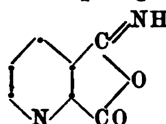


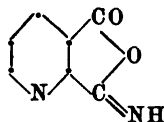
Von E. Marcourt[3]) im Formopyrin (Antipyrin und Formaldehyd) angenommen. Vergl. übrigens G. Pellizari[4]) und F. Stolz[5]).



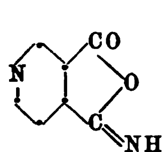
β-Dichloroxyvinylpicolinsäurelacton aus β-Dichloracetopicolinsäure. Th. Zincke und E. Winzheimer[6]).

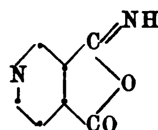
Sprengung des Ringes. Ebenda[7]).



oder


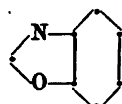
Chinolinsäureimid. Spaltungsgeschwindigkeit 0,2561.



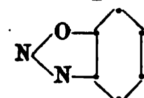
oder


Cinchomeronsäureimid. Spaltungsgeschwindigkeit 0,3977.

A. Miolati[8]).

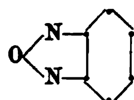


Anhydrid aus Acetylbromnitroaminophenol. R. Meldola, G. H. Woolcott und E. Wray[9]).



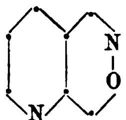
Diazooxyd der p-Oxybenzoësäure aus Amino-p-oxybenzoësäure und salpetriger Säure. E. Diepolder[10]).

Diazoxyde aus Bromnitroaminophenolen. R. Meldola, G. H. Woolcott und E. Wray[11]).

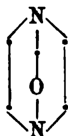


Anhydrid des Benzol-o-dioxims aus Dioxim mit Alkali. Th. Zincke[12]).

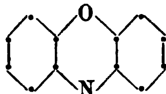
[1]) Ber. 29, 2654. — [2]) Bull. soc. chim. 15, 664; Compt. rend. 122, 942. — [3]) Bull. soc. chim. 15, 524. — [4]) Gazz. chim. ital. 26 [II], 407. — [5]) Ber. 29, 1826. — [6]) Ann. Chem. 290, 351. — [7]) Daselbst, S. 355. — [8]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 376. — [9]) Chem. Soc. J. 69, 1327. — [10]) Ber. 29, 1758. — [11]) Chem. Soc. J. 69, 1327, 1332, 1334. — [12]) J. pr. Chem. 53, 343.



Phenylpyrid-o-oxazinon aus β-Benzoylpicolinsäure und Hydroxylamin. B. Jeiteles[1]).



Aus Piperazin und Kohlensäure. G. Rosdalsky[2]).

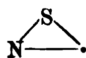


Aminophenoxazoncarbonsäure aus Amino-p-oxybenzoësäure durch Oxydation. E. Diepolder[3]).



Methyltriphendioxazin aus Oxytoluphenoxazon und o-Aminophenol und Benzoësäure. F. Kehrmann und H. Bürgin[4]).

6. **Ringglieder: C, S, N.**



Thioaldolanilin aus Aldolanilin und Schwefelammonium. W. v. Miller und J. Plöchl[5]).

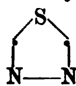


Thiazoline aus β-Bromalkylaminsalzen und Thiamiden. S. Gabriel und C. v. Hirsch[6]).

n-Benzyläthylen-ψ-thioharnstoff aus Bromäthylbenzylamin und Rhodanwasserstoff. S. Gabriel und R. Stelzner[7]).

Propylenthioharnstoff (?) aus Allylharnstoffen. A. E. Dixon[8]).

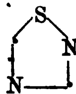
μ-Amidothiazylpropionsäureester aus Thioharnstoff und γ-Brommethylacetessigsäuremethylester. M. Conrad[9]).



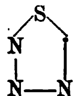
Aethylimidothiobiazolin aus Formyläthylthiosemicarbazid. M. Freund[10]).

Imidothiobiazolin aus Formylthiosemicarbazid und Homologe. M. Freund und C. Meinecke[11]).

Diphenylimidothiobiazolin aus Benzoylphenylthiosemicarbazid. W. Marckwald und A. Bott[12]).



Discussion der Formel der Carbothialdine. M. Delépine[13]).

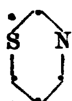


Methylamidotriazsulfol aus Methylthiosemicarbazid. Analog Homologe. M. Freund und H. P. Schwarz[14]).

---

[1]) Monatsh. Chem. **17**, 523. — [2]) J. pr. Chem. **53**, 24. — [3]) Ber. **29**, 1759. — [4]) Daselbst, S. 2077. — [5]) Daselbst, S. 59. — [6]) Daselbst, S. 2609. — [7]) Daselbst, S. 2385. — [8]) Chem. Soc. J. **69**, 24. — [9]) Ber. **29**, 1047. — [10]) Daselbst, S. 2487. — [11]) Daselbst, S. 2514. — [12]) Daselbst, S. 2915. — [13]) Ann. chim. phys. **8**, 131; Bull. soc. chim. **15**, 898. — [14]) Ber. **29**, 2497.

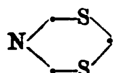
Spaltung des Amidotriazsulfols durch Wasser zu Cyanamid, Schwefel und Stickstoff. M. Freund u. A. Schander[1]).



Trimethylenthioharnstoff aus Allylharnstoffen. A. E. Dixon[2]).

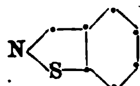
Penthiazoline aus Thioharnstoffen und Brom. A. E. Dixon[3]).

Mercaptomethylpenthiazolin und -ψ-thioharnstoffe aus γ-Chlorbutylamin. A. Luchmann[4]).



Thialdin aus Trimethyltrimethylentriamin und Schwefelwasserstoff. M. Delépine[5]).

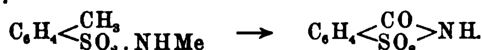
Thialdin aus Methylaminoalkohol mit Schwefelwasserstoff. M. Delépine[6]).



Ammoniumsulfinid aus o-Sulfobenzoësäurediphenylester und Ammoniak. J. Remsen und R. S. Mc Kee[7]).

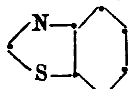
Anilderivat aus o-Sulfobenzoyldianilid und Phosphorpentoxyd oder Benzoylchlorid. J. Remsen und J. R. Hunter[8]).

Die Elektrolyse von Toluolsulfonamidmetallen führt zu Benzoësulfonimiden:

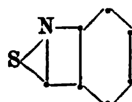


$$C_6H_4<^{CH_3}_{SO_2}.NHMe \longrightarrow C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH.$$

F. v. Heyden's Nachfolger[9]).

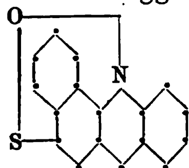


Aus dem Thioanilid des Veratrols mit alkalischer Ferridcyankaliumlösung. Fr. Brüggemann[10]).



Benzoisothiazol aus Nitrobenzylmercaptan. S. Gabriel und R. Stelzner[11]).

7. Ringglieder: C, O, S, N.

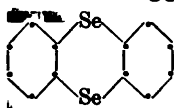


Inneres Anhydrid einer Azoniumsulfosäure. F. Kehrmann und E. Locher[12]).

---

[1]) Ber. 29, 2500. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 17. — [3]) Daselbst, S. 851. — [4]) Ber. 29, 1429 ff. — [5]) Bull. soc. chim. 15, 889. — [6]) Ann. chim. phys. 8, 121. — [7]) Americ. chem. J. 18, 801. — [8]) Daselbst, S. 813, 817. — [9]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 625. — [10]) J. pr. Chem. 53, 254. — [11]) Ber. 29, 162. — [12]) Daselbst, S. 2072.

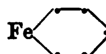
8. **Ringglieder: C, X.**



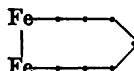
Selenanthren aus Thianthrendisulfon und Selen. F. Krafft und A. Kaschau[1]).



Discussion dieses Ringes für Eisencarbid. E. D. Campbell[2]).



Eisenpentacarbonyl. Discussion der Constitution.



Diferroheptacarbonyl.

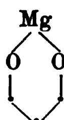


Nickeltetracarbonyl. Discussion der Constitution.

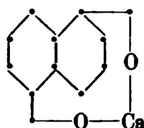


Discussion dieser Formel des Nickeltetracarbonyls. A. J. Ferreira da Sylva[3]).

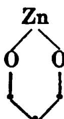
9. **Ringglieder: C, O, X** (nach dem periodischen System geordnet).



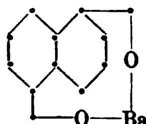
Magnesiummalonat. Thermochemisches. G. Massol[4]).



Calciumsalz der 1-5-Naphtalindicarbonsäure. P. Moro[5]).



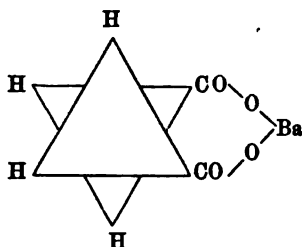
Zinkmalonat. Thermochemisches. G. Massol[6]).

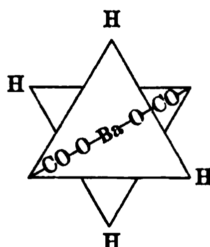


Baryumsalz der 1-5-Naphtalindicarbonsäure. P. Moro[7]).

---

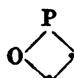
[1]) Ber. 29, 443. — [2]) Americ. chem. J. 18, 846. — [3]) Bull. soc. chim. 15, 837, 838. — [4]) Daselbst, S. 1103. — [5]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 89, 109, 112. — [6]) Bull. soc. chim. 15, 1104. — [7]) Gazz. chim. ital. 26 [I], 96, 107, 113.



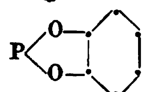


Wasserfreie oder wasserarme Salzform Wasserreiche Salzform
der Bernsteinsäure.

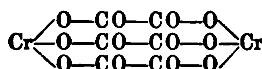
Th. Salzer[1]).



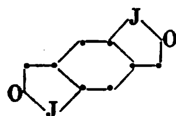
Dimethyltolylphosphorbetaïn. A. Michaelis[2]).



Brenzcatechinester der p-Tolylphosphinsäure. A. Michaelis[3]).

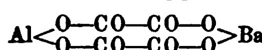


Chromoxydoxalsäure. A. Rosenheim[4]).

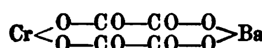


Oxydationsproduct der Tetrajodterephtalsäure. J. Lütjens[5]).

10. Ringglieder: C, O, X, Y.



Baryumsalz der Thonerdeoxalsäure. A. Rosenheim[6]).

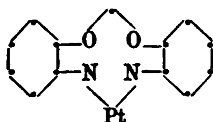


Baryumsalz der Chromoxalsäure. A. Rosenheim[7]).

11. Ringglieder: C, O, N, X.



Baryumsalz des Phenylhydrazinbitartrats. H. Causse[8]).

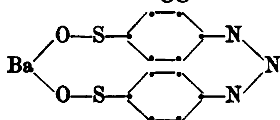


Platinchlorwasserstoffsalz des Tetramethyldiaminophenolkohlensäureesters. Fr. Meyenburg[9]).

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 449. — [2]) Ann. Chem. 293, 289. — [3]) Daselbst, S. 265. — [4]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 203. — [5]) Ber. 29, 2835. — [6]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 180. — [7]) Daselbst, S. 203. — [8]) Bull. soc. chim. 15, 663; Compt. rend. 122, 941. — [9]) Ber. 29, 305.

12. **Ringglieder: C, O, S, N, X.**



Baryumsalz der Diazoamidosulfanilsäure. C. Schraube und N. Fritsch[1]).

2. Umlagerungen.

E. Cohen machte in der deutschen neuen Bearbeitung von J. H. van't Hoff's „*Chemischer Dynamik*" einige Mittheilungen, auf welche hier hingewiesen werden mufs:

Bestimmung der Molekülzahl, welche sich an einer chemischen Reaction betheiligt. Methode bei veränderlichem Volumen: Einwirkung des *Broms* auf die *Fumarsäure*. Nach dem Resultat ist die Umwandlung bimolekular[2]).

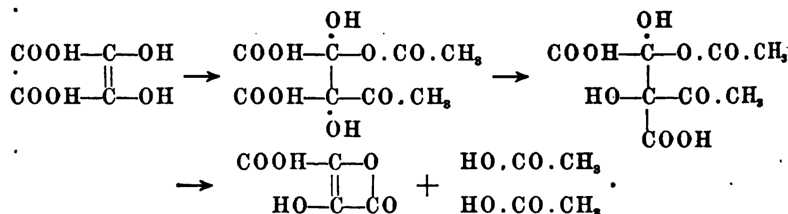
Erörterung des Umwandlungspunktes am Beispiel der vier Modificationen des *Ammoniumnitrates*[3]).

Racematbildung[4]).

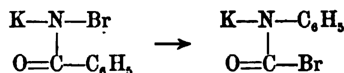
Einflufs des Druckes auf den Umwandlungspunkt des *Ammoniumnitrates*[5]).

Geringe Mengen Brom (Jod nicht) lagern im Sonnenlicht *Isocrotonsäure* und *Angelikasäure* um, ebenso *Maleïnsäure*. J. Wislicenus[6]).

H. J. H. Fenton[7]) erklärt die Bildung eines Lactons aus der *Dioxymaleïnsäure* beim Behandeln mit Eisessig und Bromwasserstoff durch folgende Umlagerungstypen:



S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[8]) vergleichen die Umlagerung



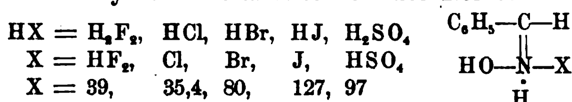
[1]) Ber. 29, 293. — [2]) S. 109. — [3]) S. 169, 228. — [4]) S. 174, 258. — [5]) S. 255. — [6]) Ref. Zeitschr. physik. Chem. 21, 515. — [7]) Chem. Soc. J. 69, 561. — [8]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 114.

mit der der *Oxime* bezw. ihrer *Chlorderivate*

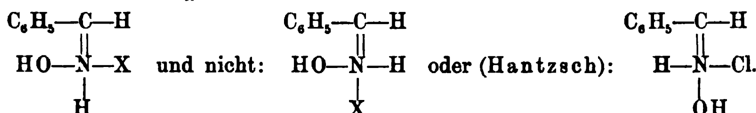


und weisen darauf hin, dafs sie *zuerst* die Anwendung dieser Reaction zur Configurationsbestimmung der Oxime vorgeschlagen haben.

Ch. M. Luxmoore[1]) äufsert sich gelegentlich der Darstellung der Benzaldoximsalze dahin, dafs die Masse des Säureradicales nicht die Unbeständigkeit der Antiform beeinflussen kann, sondern dafs eher die gröfsere Löslichkeit der Antiformen die Umlagerung in die Synform veranlafst. In der Reihe:



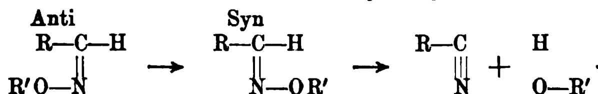
repräsentirt Chlor die kleinste Masse, nur dieses Salz aber wurde in der Antiform isolirt. Bezüglich der Configuration der Salze giebt der Autor der Hypothese von Pickering[2]) gegenüber der von Hantzsch[3]) den Vorzug, d. h. die Salze haben die Hydroxylgruppe an der gleichen Stelle, wie die Oxime, das X aber dem Aldehyd*wasserstoff* benachbart:



G. Minunni und D. Vassallo[4]) verfolgten die Ueberführung von *Oxim*derivaten in Nitrile und organische Säuren:



unter dem Einflufs von trockenem Salzsäuregas bei gewöhnlicher Temperatur und beobachteten, dafs die stereoisomeren Oxime sich bei dieser Einwirkung gleich verhalten. Es findet daher vor der Spaltung bei der Antiform eine *Umlagerung* statt:

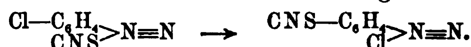


Ist R' = Acetyl oder Benzoyl, so ist für die Antiform trockener Chlorwasserstoff, für die Synform Alkalicarbonat anzuwenden, um die Zersetzungen zu Nitril und organischer Säure herbeizuführen.

---

[1]) Chem. Soc. J. **69**, 182. — [2]) Daselbst **63**, 1069. — [3]) Grundrifs der Stereochemie, S. 122, 123. — [4]) Gazz. chim. ital. **26** [I], 465.

A. Hantzsch und B. Hirsch. Ueber intramolekulare Umlagerungen von Diazoniumrhodaniden [1]). Bei halogenisirten Diazorhodaniden vertauscht der ursprünglich am Diazostickstoff gebundene ionisirbare Rhodanrest unter Umständen sehr leicht seinen Platz mit einem im Benzolkerne enthaltenen Halogen:



Aufser den in dem Abschnitt über *„Optische Isomerie“* oben behandelten Umlagerungen *activer* Verbindungen und ihrer *racemischen* Isomeren seien hier noch folgende Specialfälle von Umlagerungen aufgeführt, zu welchen die Literaturangaben in dem Abschnitt über *„Geometrische Isomerie“* mit Hülfe der beigeschriebenen empirischen Formeln aufzusuchen sind.

C_2Cl_6, Perchloräthan. — CBr_4, Tetrachlorkohlenstoff.
C_6H_8O, sym. Dimethylbernsteinsäureanhydride.
$C_{38}H_{32}O_3$, Dibenzaltriacetophenon.
$C_6H_{10}O_4$, sym. Dimethylbernsteinsäure.
$C_8H_{16}O_4$, Methylisopropylbernsteinsäuren.
$C_{10}H_{20}O_4$, Diisopropylbernsteinsäure.
$C_6H_8O_4$, Dimethylfumarsäure.
$C_{19}H_{16}O_4$, Benzoyldiacetylmethanbenzoat.
$C_8H_{10}O_5$, Dimethyltricarballylanhydrosäuren.
$C_8H_{12}O_6$, Dimethyltricarballylsäuren.
$C_8H_{10}O_6$, Diacetbernsteinsäuren.
$C_{12}H_{18}O_6$, Diacetylbernsteinsäureäthylester.
$C_{22}H_{22}O_6$, Dibenzoylbernsteinsäureäthylester.
$C_{25}H_{22}O_7$, Acetylaurin.
$C_4H_4OCl_2$, β-Chlorcrotonsäurechloride.
$C_{10}H_9O_2Br_2$, α-Bromzimmtsäuremethylester.
$C_{11}H_{12}O_2J_2$, β-Thiobenzylcrotonsäure.
$C_8H_{10}N_2$, Acetaldehydphenylhydrazon.
$C_{26}H_{22}N_4$, Benzolphenylhydrazon.
$C_8H_{15}ON$, Tropin.
C_7H_7ON, Benzaldoxim.
$C_{12}H_{17}ON$, β-Butyraldehydoaminoxylol.
$C_{11}H_{13}ON$, Trimethylindolinon.
$C_{12}H_{10}ON_2$, β-Phenylpyridylketoxim.
$C_{22}H_{20}ON_2$, α-p-Toluidophenylessigsäurebenzylidenamid.
$C_{12}H_{23}O_2N$, Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäure.
$C_8H_9O_2N$, Methylbenzhydroximsäuren.

[1]) Ber. **29**, 947—952.

$C_{16}H_{16}O_2N_4$, Dinitrosodiäthylidendianilin.
$C_7H_7O_3N$, Mononitrosoorcin.
$C_{14}H_{19}O_3N$, Methylisopropylbernsteinsäuremonoanilid.
$C_{15}H_{13}O_3N$, α-Phenyl-o-Amidozimmtsäure.
$C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2$, Benzenylbromoximäthylenäther.
$C_6H_6O_4SN_2$, o-Diazobenzolsulfonsäure.
$C_6H_5O_5SN_3$, p-Nitrodiazobenzolsulfosäure (Kaliumsalze).

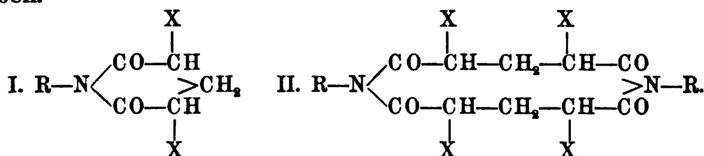
Ferner liegen Beobachtungen über Umwandlungen sogenannter polymorpher, anorganischer Verbindungen vor (s. o. am Schlufs des II. Abschnitts).

---

3. Polymerisationen.

K. Auwers und K. Orton. Kryoskopische Untersuchungen [1]). Auch die neueren Beobachtungen haben die Entscheidung nicht gebracht, ob das normale Verhalten der orthosubstituirten Phenole davon abhängt, dafs die Raumerfüllung der Orthosubstituenten die Aneinanderlagerung der Phenolmolekeln verhindert oder ob desmotropisirende Wirkungen anzunehmen sind.

K. Auwers [2]) hat gefunden, dafs neben den normalen *Anilen* (I.) der substituirten Glutarsäuren auch dimolekulare sich bilden. Ob diesen die Structur II. zukommt, mufs vorläufig unentschieden bleiben.



Möglicher Weise ist das β-Naphtil der n-symmetrischen Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 220°) auch dimolekular.

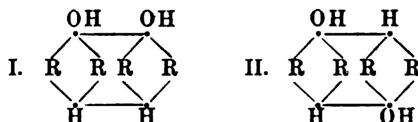
Dimolekulare Anile bezw. p-Tolile und β-Naphtile sind ferner von der α-Methyl-, der $\alpha\alpha_1$-Dimethyl- und Diäthylglutarsäure beschrieben.

W. R. Orndorff u. C. L. Bliss [3]) beobachteten, dafs *Anthranol* sich unter gewissen Umständen zu Dianthranol polymerisire. — Ob letzterem die erste oder die zweite der folgenden Formeln zukommt, wollen sie durch eine stereochemische Ueberlegung entscheiden $\left(R = C_6H_4<^1_2\right)$:

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 337—377. — [2]) Ann. Chem. 292, 197. — [3]) Americ. chem. J. 18, 464.

20*

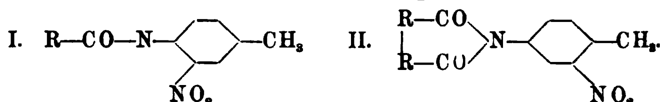


Die zweite Formel verdient den Vorzug, weil in ihr die *gleichen* Gruppen so weit als möglich von einander entfernt sind. Zu Gunsten dieser Formel soll ferner der Umstand sprechen, dafs Dianthranol monoklin krystallisirt. Bei einem genauen Studium der *Modelle* der gezeichneten Typen ergiebt sich für I. eine orthorhombische, für II. eine monokline Symmetrie. Die Dianthranolmolekel ist so grofs, dafs es sehr wahrscheinlich ist, dafs die Krystallsymmetrie hier durch die Symmetrie der Molekel bestimmt wird.

---

4. Substitutionen.

A. Miolati und A. Lotti [1]) äufsern sich dahin, dafs die beim *Nitriren* von *Acidylparatoluidinen* hervortretenden Einflüsse der Säureester *räumlicher* Natur seien. Es hat sich nämlich gezeigt, dafs aus *Acetyl-* oder *Benzoyl*paratoluidin die Verbindung I. entsteht, während *Succinyl*-p-tolil den Körper II. liefert:



W. Vaubel: Auftreten von m- statt o- und p-Verbindungen [2]). Der Autor ist, ebenso wie Bamberger [3]) in Bezug auf den *Nitrirungs*procefs, hinsichtlich der *Bromirung* und Einführung der *Azo*gruppe der Ansicht, dafs diesen *Substitutionen im Kern* eine Anlagerung an die Amidogruppe vorangeht. Seine *Benzolconfiguration* zeigt, dafs die Amidogruppe durch eine einfache Drehung den betreffenden Substituenten nach o- oder p- versetzen kann. Diese Drehung wird aber durch Zusatz einer gröfseren Säuremenge erschwert, denn je gröfser die Masse, bezw. Menge der umgebenden Molekeln, um so schwieriger ist das zur Seite drängen der letzteren. In solchen Fällen wird die Substitution leichter in m-Stellung erfolgen, da alsdann nur eine kaum merkliche Bewegung nothwendig ist. Auch das auffallende Verhalten einiger m-Verbindungen ist so erklärlich, da gerade in der m-Stellung

---

[1]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [2], 264. — [2]) J. pr. Chem. 53, 241, 245. — [3]) Ber. 28, 399.

befindliche Substituenten die der weiteren Substitution vorhergehende Anlagerung verhindern können. Wie die Benzolconfiguration des Verfassers die erschöpfende *Chlorirung* des Benzols und seiner Homologen veranschaulicht, ist am Beispiel der Heptachlortoluole erläutert: $Cl_2CH.C_6Cl_5$ und $Cl_3C.C_6Cl_4H$. Die der Chlorirung widerstrebenden beiden letzten Wasserstoffatome sind die im Configurationssymbol am schwersten zugänglich erscheinenden.

W. Vaubel[1]) deutet ferner die bei der *Bromirung* des asym. *m-Xylidins* bezw. seines Acetylderivates beobachteten Substitutionsvorgänge mit Zugrundelegung seiner Benzolconfiguration.

---

5. Additionen.

Th. Salzer: Eine Krystallwasser-Theorie[2]). — Der Verfasser läſst sich von folgender Betrachtung leiten: „Wenn eine zweibasische Säure durch ein zweiwerthiges Metallatom gesättigt wird, so muſs dabei eine *Ringschlieſsung* stattfinden, welche je nach der Lage der beiden elektronegativen Hydroxylgruppen nur eine geringere oder stärkere Spannung bedingt; wird nun die Spannung so groſs, daſs sie mit der Krystallbildung unvereinbar wäre, so scheint mir, daſs sie durch Aufnahme von Krystallwassermolekeln als Trägerin der chemischen Affinität verringert werden kann. Nach erfolgter Krystallbildung können die Wassermolekeln unnöthig werden, so daſs das Salz verwittert oder sie bleiben, ganz oder theilweise, so nothwendig, daſs sie nicht ohne Zersetzung des Salzes entfernt werden können (sog. Halhydratwasser)." Von den aufgestellten Regeln interessirt uns hier Nr. VI, nach welcher alle organischen zweibasischen Säuren, bei welchen die Carboxyle sehr nahe an einander liegen, wasserarme Salze liefern, daſs dann durch Zwischenlagerung von Atomgruppen der Wassergehalt der betreffenden Salze erhöht wird; ferner, daſs die maleïnoiden Salze wasserärmere Salze geben, als die isomeren fumaroiden. An den Säuren der *Truxill*gruppe, der *Maleïnsäure*gruppe, der *Bernstein*säure und anderen Gruppen werden diese Regeln verfolgt. Die bei Fett-, Glycol-, Oel- und Benzolsäuren gezeigte Abhängigkeit des Wassergehaltes der Salze von der Art der Raumerfüllung der Säuremolekel kann zur Zeit durch eine Regel nicht ausgedrückt werden. Salzer faſst daher nur die Thatsachen dahin zusammen, daſs die Calciumsalze jener organischen Säuren,

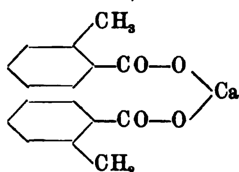
---

[1]) J. pr. Chem. 53, 552. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 441—455.

welche die *Methylgruppe* enthalten, ihren Wassergehalt nicht verändern, wenn das Methyl durch ein anderes *normales* Alkyl ersetzt wird.

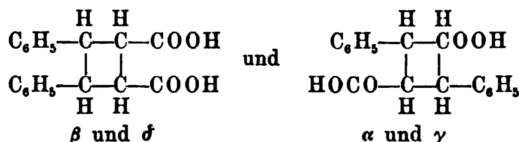
Beziehungen zwischen der Configuration und dem Wassergehalt der Salze der *Angelica- und Tiglinsäure* gaben Th. Salzer[1]) ein seinen „Regeln" widersprechendes Resultat.

Den Einflufs der *Ortho*substituenten auf die Krystallwassermenge der Salze von substituirten *Benzoësäuren* illustrirt derselbe Autor[2]) an einigen charakteristischen Beispielen. So enthalten diese (ortho) Calciumsalze fast durchgängig nur 2 Mol H_2O, während die Paraisomeren mehr binden. Der Erklärungsversuch:



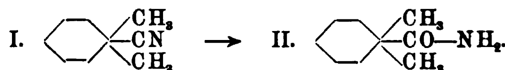
„die Alkyle legen sich nach aufsen", würde eine freie Rotation der Säuremolekel um ihre Axe ausschliefsen und verlangen, dafs eine zweite Orthosubstitution in wieder ausgleichender oder entgegengesetzter Weise wirkt, was zur Zeit nicht nachweisbar ist.

Truxillgruppe: $(C_6H_5)_2C_4H_4(COOH)_2$.



Die Salze letzterer Säuren binden als 1:3-Dicarbonsäurederivate: α) $Ba\bar{A} + 8^1/_2 H_2O$; γ) $Ba\bar{A} + 11 H_2O$; $Ca\bar{A} + 6^1/_2 H_2O$ mehr Wasser als jene der 1:2-Säuren (β- und δ-Truxillsäure), und zwar scheinen in der γ- (= cis-, trans-) Säure die Carboxyle am weitesten von einander entfernt zu sein. Die Salze der β-Säure scheinen freilich nur aus kochender Lösung abgeschieden. Th. Salzer[3]).

V. Meyer[4]) beobachtete, dafs entgegen den Angaben von Küster und Stallberg[5]) das *Cyanmesitylen* (I.) durch 72 stündiges Kochen mit alkoholischem Kali mit guter Ausbeute in das *Amid* (II.) verwandelt werden kann:



Immerhin bleibt der die Addition erschwerende Einflufs der beiden orthoständigen Methyle in zeitlicher Beziehung bestehen.

---

1) Zeitschr. physik. Chem. 19, 455. — 2) Daselbst, S. 444. — 3) Daselbst, S. 447. — 4) Ber. 29, 834. — 5) Ann. Chem. 278, 208.

6. Abspaltungen.

W. Lossen und W. Riebensahm[1]) verfolgten den quantitativen Verlauf der Zersetzung der beiden *Dibrombernsteinsäuren* durch Wasser und fanden, dafs dabei *drei* Processe sich abspielen.

Zersetzungsproducte:

I. HBr, $C_4H_3BrO_4$
II. HBr, CO_2, C_2H_4O
III. HBr, $C_4H_6O_6$ (Trauben- und Mesoweinsäure).

Procefs I. ist bei der Dibromsäure erheblich stärker als bei der Isosäure.
" II. " " " " geringer " " " "
" III. " " " " " " " " "

Aus der Dibromsäure entsteht vorwiegend *Mesoweinsäure*, aus der Isosäure vorwiegend *Traubensäure*.

E. Cohen[2]) gab Details über die Zersetzung der *Dibrombernsteinsäure* und *Isodibrombernsteinsäure*, sowie von Gemischen beider Säuren bei 50° durch Wasser, ferner über den Einflufs der Temperatur auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der *Dibrombernsteinsäure*[3]).

$$\begin{matrix} H-C-C_9H_{17}O_2 \\ \| \\ H-C-Br \end{matrix}$$

Fr. Krafft[4]) ist der Ansicht, dafs *Monobromundecylensäure* aus Undecylensäurebromid in zwei Modificationen entsteht, von denen die gezeichnete gegen *alkoholisches Kali* relativ *beständig* ist.

W. Vaubel[5]) erklärt mit seiner *Benzolconfiguration* die *Abspaltung* von *Kohlensäure* bei der *Reduction* verschiedener *Nitro-* und *Dinitrobenzoldicarbonsäuren.* Die Thatsachen sind in folgenden Regeln ausgedrückt:

a) Eine Abspaltung der Carboxylgruppe, bezw. ein Ersatz durch Wasserstoff findet nicht statt, wenn sich eine Nitro- oder Carboxylgruppe in m-Stellung zu derselben befindet, wobei jedoch der schützende m-Substituent zur anziehenden Nitro- bezw. Aminogruppe in p-Stellung stehen mufs.

b) Ist dies nicht der Fall, so findet eine Abspaltung nur dann statt, wenn sich zwei negative Gruppen (COOH und NO_2) in den o-Stellungen oder in o- und p- zur Carboxylgruppe befinden.

Derselbe Autor äufserte sich über die Regelmäfsigkeiten[6]), welche sich in der *Zersetzlichkeit* von *Phenol*carbonsäuren in Gegen-

---

[1]) Ann. Chem. **292**, 309. — [2]) Neue deutsche Bearbeitung von J. H. van't Hoff's Studien zur chemischen Dynamik, S. 117. — [3]) Daselbst, S. 131. — [4]) Ber. **29**, 2239. — [5]) J. pr. Chem. **53**, 549—552. — [6]) Daselbst, S. 556.

wart organischer *Basen* gezeigt haben, indem er die *Ablenkungen* charakterisirt, die durch eine Aufhebung der Anziehungen zwischen Hydroxyl und Carboxyl bedingt werden, wenn letzteres verestert oder in Anilid verwandelt wird.

---

7. Hydrolyse.

E. Cohen macht in dem im vorigen Capitel citirten Buch[1]) folgende Angaben über *Verseifungs*geschwindigkeiten. Aus dem Material geht hervor, dafs die verseifende Wirkung des Hydroxylions rund tausendmal stärker ist als diejenige des Wasserstoffions. Proportionalität zwischen der Wirkung dieser Ionen ist nicht zu erkennen. Während bei der Verseifung durch Natron die Geschwindigkeiten mit steigendem Molekulargewicht des Esters abnehmen, ist dem nicht so bei der Verseifung durch Säuren.

R. Wegscheider[2]) vertheidigt sich gegenüber Bredig[3]), dafs er nicht nur *spannende*, sondern auch *schützende* (klemmende) Wirkungen für die Beziehungen zwischen *Esterbildung* und *Verseifung* für möglich erachte, aber wegen der Unmöglichkeit, zwischen diesen beiden Annahmen eine Entscheidung zu treffen, die von V. Meyer gegebene auf mechanistischen Prämissen beruhende Schlufsfolgerung für unzulässig halte. Er schliefst sich demnach für den besprochenen Fall der von Bredig in allgemeinerer Form geäufserten Anschauung an.

E. Hjelt[4]) bestimmte die *Verseifungs*geschwindigkeit von *alkylirten Malonestern* und fand, dafs Aethyl-, Propyl-, i-Butyl- und Allyl-Malonsäurediäthylester fast ebenso leicht wie der Malonester selbst, Isopropyl- und Benzyl-Malonester dagegen schwieriger und die Dialkyl- (Methyl-, Aethyl-, Allyl- und Allylisopropyl-) Ester sehr langsam verseift werden. Dafs räumliche Verhältnisse in der Molekel hier, wie in vielen anderen, in der letzten Zeit von C. A. Bischoff, V. Meyer u. A. untersuchten Reactionen sich geltend machen, ist dem Autor offenbar, ebenso dafs die *Stärke* der Säure nicht mafsgebend ist.

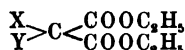
Ferner macht E. Hjelt[5]) Angaben über die *Verseifungs*geschwindigkeit folgender *drei*basischer Säuren:

---

[1]) S. 125. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **21**, 302. — [3]) Daselbst, S. 154. — [4]) Ber. **29**, 110—111. — [5]) Daselbst, S. 1867—1869.

	X	Y	
X—CH—COOR			
R—O—CO—C—COOR	H	H	69,6 Proc.
Y	CH_3	H	44,0 „
	C_6H_5	H	40,8 „
	H	C_2H_5 (?)	25,3 „
	CH_3	C_3H_5	17,0 „

Ebenso wie bei den *zwei*basischen, ist hier der verzögernde Einflufs der Gruppe



zu erkennen.

Ferner wurden verglichen *Citronen-*, *Aconit-* und *Camphoron*säuretriäthylester, wonach für letzteren die Bredt'sche Formel berechtigt erscheint.

E. Hjelt[1]) vervollständigte auch die *Verseifungs*resultate der substituirten *Malon*ester und erhielt folgende Reihe:

$$\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}>C<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

X	Y	
C_6H_5;	H	= 0,165
H;	H	= 0,156
C_6H_5;	H	= 0,148
C_2H_5;	H	= 0,133
C_3H_7;	H	= 0,123
CH_3;	H	= 0,106
$C_6H_5CH_2$;	H	= 0,093
iC_4H_9;	H	= 0,067
iC_3H_7;	H	= 0,041
C_3H_5;	C_3H_7	= 0,041
C_3H_5;	C_2H_5	= 0,039
C_3H_5;	iC_3H_7	= 0,038
C_3H_5;	C_3H_5	= 0,033
CH_3;	CH_3	= 0,022

Den deutlich ersichtlichen Einflufs der Substituenten führt der Verfasser auf ihre Ausdehnungs*gestalt* in der Molekel zurück, und er kommt so zu der Auffassung Bischoff's von Atomcollisionen als Ursache der verschiedenen Einflüsse.

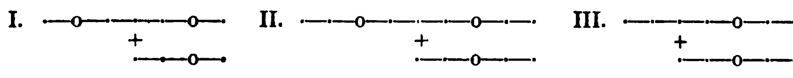
8. Verkettungen.

I. Kohlenstoff-Kohlenstoff.

C. A. Bischoff (Studien über Verkettungen, III)[2]) verfolgte quantitativ die Combinationen:

I. Na-Malonsäuredi*methyl*ester mit Chloressigsäure*methyl*ester.
II. Na-Malonsäuredi*äthyl*ester mit Chloressigsäure*äthyl*ester.
III. Na-Acetessigsäure*äthyl*ester mit Chloressigsäure*äthyl*ester.

Dabei entstehen neben den *normalen* Producten[3]):



[1]) Ber. 29, 1864—1867. — [2]) Daselbst, S. 966—972. — [3]) Die Punkte bedeuten Kohlenstoffatome.

auch disubstituirte:

IV. V. VI.

Verwendet man statt des *Chloressigesters α-Brompropionsäureester*, so bleibt die *zweite* Reactionsgruppe (IV. bis VI.) aus. Dies wird auf die Verstärkung der Collision 1 mit 5 zurückgeführt, wie sie aus der mit * bezeichneten Position (CH_3) zu ersehen ist. Die Verkettung des Restes des Chloressigsäureesters mit Natrium*methyl*acetessigester (VIII.), Natriummethyl- (IX.), -äthyl- (X.) malonsäurediäthylester wird in folgender Reihe immer schwieriger und tritt bei Isopropylmalonester (XI.) schon fast gar nicht mehr ein, gleichgültig, ob die *Methyl*- oder *Aethyl*ester mit Chlor- *oder* Bromessigester verkuppelt werden sollen [1]).

IX. X. XII.

XI.

Dafs X. dynamisch begünstigter ist als VIII., obwohl der Zahlenposition nach die gleiche Besetzung der kritischen Stellen (1—5) vorliegt, mufs darauf zurückgeführt werden, dafs das *Ausweichen* in X. durch die Anwesenheit *dreier* $O—C_2H_5$-Gruppen *erleichtert* wird, während in VIII. nur *zwei* solche durch *Sauerstoff* angekettete Gruppen vorhanden sind. Ferner wurden sorgfältig quantitativ studirt die Verkettungen (IV. und V. Abhandlung) [2]) von *α*-Brom*propion*- (XII.), -*butter*- (XIII.), -*isobutter*- (XIV., a und b) und -*isovalerian*säureäthylester (XV.):

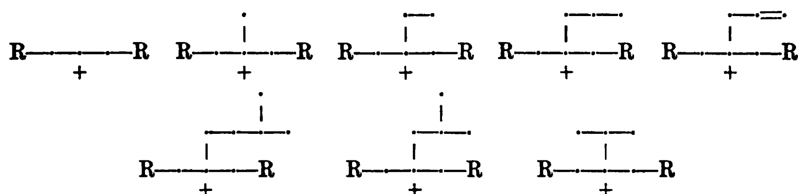
XII. XIII. XIVa.

XIVb. XV.

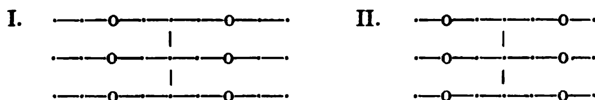
Hierbei kommen, wie schon früher nachgewiesen, bei XIV. in Folge intermolekularer Umwandlung Verkettungen in der *β*-Stelle

[1]) Ber. 29, 977. — [2]) Daselbst, S. 972—989.

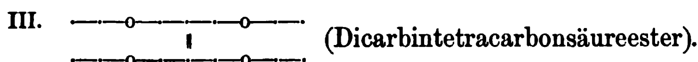
als *Haupt*reaction (XIV b.) in alkoholischer Lösung in Betracht. Die genannten vier Halogenfettsäureester wurden combinirt mit den Natriumverbindungen der folgenden monosubstituirten Malon- und Acetessigsäureäthylester: Methyl, Aethyl, Propyl (n- und i-), Isobutyl, Isoamyl und Allyl. Aus den tabellarisch und in Diagrammen (Fractionscurven) wiedergegebenen Resultaten geht hervor, dafs sich die früher als „kritische Stellen" nachgewiesenen Positionen 1—5 und 1—6 bei mehrfacher Besetzung durch Kohlenstoff *stets hindernd* für die Verkettung zeigen. Die sub XII. bis XV. skizzirten Reste ordnen sich, so wie sie oben angeordnet sind, in Bezug auf die Leichtigkeit der Verkettung. Der Unterschied zwischen Malon- und Acetessigester zeigt sich deutlich schon bei XIV., indem *Acet*essigester- und Isobutteresterreste sich nur in minimem Betrage verketten. Der Einflufs der in den Malonester eingeführten *Alkyle* zeigt sich in folgender Reihe, welche mit dem dynamisch günstigsten beginnt und mit dem die gröfste Collision hervorrufenden schliefst, im vollen Einklang mit den Thatsachen ($R = O—CH_2—CH_3$) (+ = Verkettungstelle).



Weiter wurden studirt die *Kuppelung* von *Malon*säureestern mittelst *einfacher* Bindung [1]). Hierbei zeigt sich der grofse Einflufs (sogenannte Fernwirkung = räumliche Nähe) der *Aethyl*gruppe im Vergleich zur *Methyl*gruppe, wenn diese als *Ester*radicale fungiren, indem das Gebilde I. trotz verschiedentlich abgeänderter Versuchsbedingungen *nicht*, das an Collisionen ärmere (II.) dagegen verhältnifsmäfsig *leicht* entsteht:



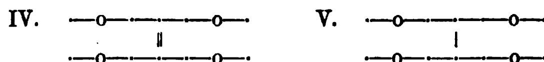
Statt I. entsteht als Ausweichproduct stets



(Dicarbintetracarbonsäureester).

[1]) Ber. 29, 1276—1280.

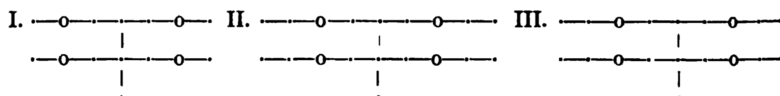
Die Kuppelung von Malonsäuredi*methyl*estern mittelst *doppelter* Bindung [1]) liefert statt des dem obigen Producte III. entsprechenden Körpers IV:



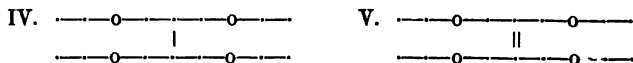
bei mehreren Reactionen, welche zu diesem Körper führen könnten, das Gebilde II. und zwar begünstigt die Anwendung von *Brom*malonester die Entstehung von II., die von *Chlor*malonester jene von IV. und V.

Bei der Kuppelung von Malonsäuredi*äthyl*ester mittelst *doppelter* Bindung [2]) zeigte es sich, daſs der zuvor erwähnte Unterschied zwischen Chlor- und Bromsubstituten durch die dynamische Wirkung des *Aethyl*restes *aufgehoben* wird. Die aus dem Vergleich der obigen Schemata I. bis IV. resultirenden *Collisionsverhältnisse* lassen dies vollständig verstehen.

Weiter wurden aufgeklärt durch quantitative Ermittelung der Umsetzungsproducte die Combinationen, welche zu Estern der *Methyl*- und *Aethylacetylentetracarbonsäure* führen sollten [3]):



Zur Erzeugung dieser Systeme wurden *verschieden*artige Combinationen benutzt. Die gezeichneten normalen Verkettungsproducte sind, wo sie überhaupt auffindbar waren, in sehr untergeordnetem Betrage entstanden, was sich aus den Collisionshäufungen erklärt. In Bezug auf die Ausweichproducte haben sich interessante Einflüsse des Verhaltens der *Chlor*ester gegenüber dem *Brom*ester ergeben. Ferner wurde ein merkwürdiger Unterschied constatirt, je nachdem die Umsetzungen in *alkoholischer* oder in *Xylol*lösung vorgenommen wurden. Der Chlormalonester reagirt nur in *Xylol*lösung dem Bromester gleich, nicht aber in *Alkohol*lösung. In letzterer entsteht als Ausweichproduct das Gebilde IV., in ersterer der ungesättigte Ester V.:

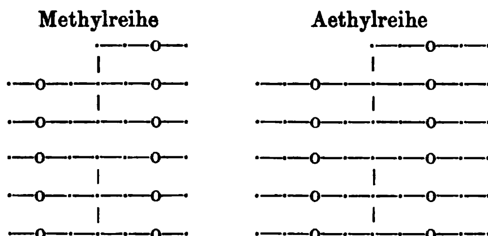


Es wurde endlich noch der *quantitative* Verlauf der Synthesen von Estern *fünf*-, *sechs*- und *siebenbasischer* Fettsäuren studirt [4]).

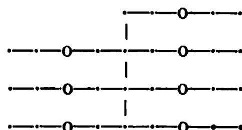
---

[1]) Ber. **29**, 1280—1286. — [2]) Daselbst, S. 1286—1293. — [3]) Daselbst, S. 1504—1521. — [4]) Daselbst, S. 1741—1750.

Die Ingredienzien waren substituirte Na- und Chlor- bezw. Brommalonsäurederivate. Dabei zeigte sich, daſs die nach den Collisionen zu erwartenden Schwierigkeiten deutlich hervortreten, daſs zur Ueberwindung derselben *Brom* besser als *Chlor* geeignet ist, und daſs insbesondere *vermehrte* Hindernisse eintreten, wenn man die Synthesen mit den *Aethyl*estern als mit den *Methyl*estern vornimmt. Als Ausweichproducte traten die schon bei den Synthesen von Alkylsubstituten des Aethantetracarbonsäureesters (s. o. III. und IV.) beobachteten auf. Die Collisionen 1—5 und 1—6 der erwarteten Systeme sind aus folgenden Schematen zu ersehen:

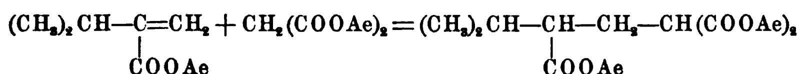


Bei dem Versuch, die Bildung des Systems



quantitativ zu verfolgen, zeigte es sich, daſs hier die *Grenze* der Verkettungsstadien erreicht ist, da sich der zuletzt formulirte Körper *nicht* mehr *ohne Zersetzung* isoliren lieſs. —

Nach W. H. Perkin jun.[1]) geben Methylisopropyl-α-bromessigester und Natriummalonsäureester Isopropylpropantricarbonsäureester, d. h. denselben Ester, den auch Isopropylacrylsäureester liefert:



$$(CH_3)_2CH{-}\underset{\displaystyle COOAe}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 + CH_2(COOAe)_2 = (CH_3)_2CH{-}\underset{\displaystyle COOAe}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2{-}CH(COOAe)_2$$

Der Autor nimmt daher an, daſs der α-Bromester zunächst in den Isopropylacrylester gespalten wird. Auch hier liegen offenbar dynamische Einflüsse auf die intermolekulare Umlagerung vor.

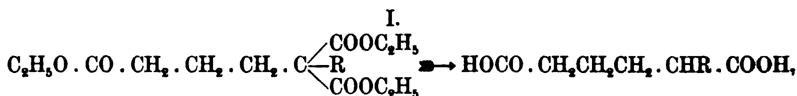
C. Montemartini[2]) constatirte folgende Verkettungsreactionen des *γ-Chlorbutter*säureesters:

---

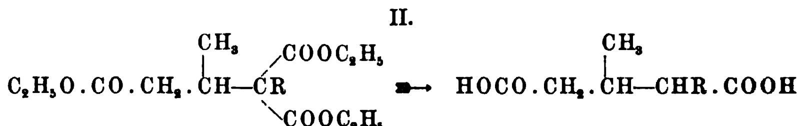
[1]) Chem. News 74, 108. — [2]) Gazz. chim. ital. 26 [II], 259—290.

1. Mit Natriummalonester bildet sich nur ein dreibasischer Ester, welcher zu Adipinsäure abgebaut werden kann.

2. Mit Natriummethyl(äthyl)malonester entsteht das normale Product (I.), welches zu α-Alkyl*adipin*säure führt:

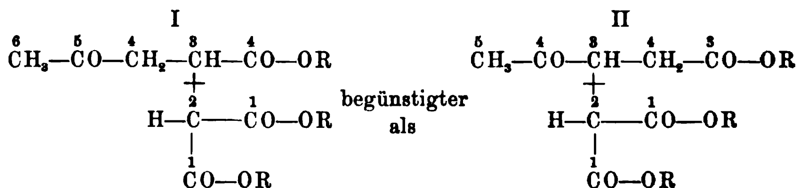


daneben aber findet eine intermolekulare Umlagerung statt, so daſs



schlieſslich α-Alkyl-β-methyl*glutarsäuren* erhalten werden.

W. O. Emery[1]) constatirte, daſs β-*Bromlävulin*säureester mit *Natrium*malonsäureester so reagirt, als ob das Brom in der α-Stellung befindlich wäre. Danach erscheint



was genau mit der dynamischen Hypothese von C. A. Bischoff übereinstimmt. Denn in II. sind die kritischen Stellen 1 und 5 doppelt besetzt, in I. dagegen ist ein Ausweichen möglich, da die *eine* Verzweigung zwar bis 5 und 6, die andere aber nur bis 4 geht. Wie sich Natriumacetessigester verhält, ist noch nicht vollständig aufgeklärt[2]).

Die Schwierigkeiten, die Malonester bei gewissen Verkettungen zeigt, sind noch mehrfach beobachtet worden. Sie alle lassen sich mit den Begriffen der Collisionen der kritischen Stellen leicht vereinbaren. Dahin gehören die Beobachtungen von K. Bredt[3]) über Bromtrimethylbernsteinsäureester, von K. Auwers[4]) über Brommethyläthylessigsäureester und über die Combination von Natriumisopropylmalonester mit β-Jodpropionester[5]).

S. Reformatsky (Zur Synthese der β-*Oxysäuren*)[6]) giebt

---

[1]) J. pr. Chem. 53, 308. — [2]) Daselbst, S. 560. — [3]) Ann. Chem. 292, 121. — [4]) Daselbst, S. 154, 183. — [5]) Daselbst, S. 217. — [6]) J. pr. Chem. 54, 469—477.

eine Zusammenstellung der Umsetzung von Chlor-, Brom-, Jodessig-, α-Brompropion-, -butter-, -isobutter- und -isovaleriansäureester mit *Aldehyden* und *Ketonen*. Wie die Tabelle zeigt, sind die Resultate nicht direct vergleichbar, da die Reactionsbedingungen und die Dauer der Einwirkungen zu verschieden waren. Mit Recht schliefst daher der Autor seine Erörterungen über die Wirkung der Alkylgruppen damit, dafs man bis jetzt noch keine bestimmte Verallgemeinerung bezüglich des dynamischen Einflusses, den die verschiedenen Gruppen auf diesen Reactionsverlauf haben, machen kann.

V. Meyer und G. Pavia[1]) formuliren die bei der *Acetylirung* von *Benzol*kohlenwasserstoffen beobachteten Erscheinungen zu folgender Gesetzmäfsigkeit: Die *zweifache* Acetylirung verläuft dann glatt und nahezu quantitativ, wenn beide Acetylgruppen zwischen zwei orthoständige Methylgruppen treten müssen. Sie bleibt ganz aus, wo dies nicht der Fall sein kann. Da, wo *eine* Acetylgruppe zwischen zwei Methylgruppen treten kann, wo dies aber nach der Constitution des Kohlenwasserstoffes nicht nothwendig der Fall zu sein braucht, *kann* eine *zwei*malige Acetylirung, jedoch nur in ganz *beschränktem* Mafse, eintreten.

K. Weifse[2]) versuchte, vom *Triphenylcarbinol* ausgehend, Tetrasubstitute des Methans zu erhalten. *Nicht* angekettet konnten werden $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!>\!C\!<\!\frac{C_6H_5}{R}$, R = Nitrothiophen, Dibromthiophen, Benzol, Toluol, Anisol, Naphtalin; dagegen liefsen sich einführen: R = Methylthiophen, Aethylthiophen (Ausbeute geringer!), Chlor-, Jodthiophen. Der Umstand, dafs selbst der „grofse" Atomcomplex C_4H_3SJ neben drei Phenylgruppen an *einem* C-Atom Platz findet, veranlafst den Autor anzunehmen, dafs vielleicht auch hier, wie bei den atomreichen aliphatischen Ketten, nur ein Theil der Radicale sterisch wirkt.

II. Kohlenstoff-Sauerstoff.

H. Goldschmidt (Untersuchungen über die Esterbildung)[3]) bringt neue Beweise dafür, dafs die *katalytische* Wirkung der Säuren bei der Esterbildung durch die Wasserstoffionen bedingt ist und betrachtet die *directe* Esterbildung (ohne Zusatz einer als Katalysator wirkenden Säure) als einen Fall von Autokatalyse (vergl. dagegen F. G. Donnan)[4]).

---

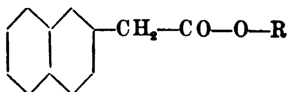
[1]) Ber. 29, 2565; vergl. daselbst, S. 847, 1413. — [2]) Daselbst, S. 1403. — [3]) Daselbst, S. 2208—2213. — [4]) Daselbst, S. 2422.

J. Tafel. Ueber die sogenannte „indirecte Esterbildung“ [1]. Das Resultat der Versuche läfst sich dahin präcisiren, dafs die *Theorie* der *indirecten* Esterbildung durch *Chlormethyl* der thatsächlichen Grundlage entbehrt.

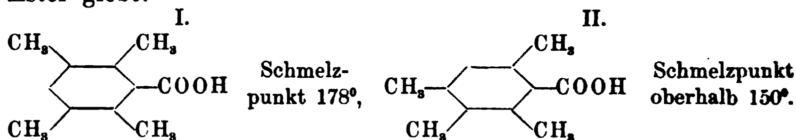
E. Petersen. Ueber „indirecte Esterbildung“ [2]. Bemerkung zur vorigen Arbeit von J. Tafel.

R. Wegscheider: Zur Theorie der Esterbildung [3], macht zu der Auffassung von A. Angeli [4] (Annahme von *Additions*producten bei diesem Procefs, sowie bei der Verseifung von Säurechloriden und Nitrilen) die Bemerkung, dafs *diesem* Autor *seine* [5] *früher* erfolgten Darlegungen nicht bekannt waren.

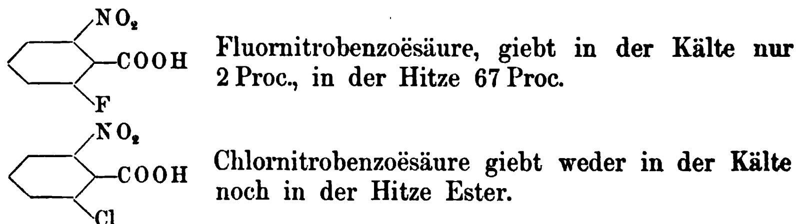
O. Blanck [6] theilt mit, dafs die Neigung der *β-Naphtylessigsäure* zur Esterbildung sehr grofs sei und schon durch Kochen der alkoholischen Lösung Veresterung erfolge:



V. Meyer [7] constatirte, dafs sowohl Durolcarbonsäure (I.) als Isodurolcarbonsäure (II.) keine Ester in der *Kälte* liefern, dafs dagegen I. in der *Hitze* analog der Mesitylencarbonsäure 60 Proc. Ester giebt:



Die Mesitylencarbonsäure liefert bei 0° in 12 Stunden keinen Ester, wohl aber bei längerer Zeit: 7 Tagen und Nächten = 26 Proc., 14 Tagen und Nächten = 46 Proc. Ester. Symmetrische Trinitrobenzoësäure gab auch nach 30 Tagen und Nächten keinen Methylester.



Fluornitrobenzoësäure, giebt in der Kälte nur 2 Proc., in der Hitze 67 Proc.

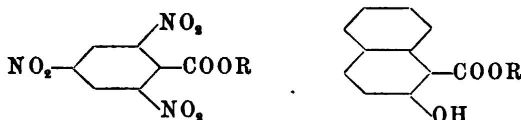
Chlornitrobenzoësäure giebt weder in der Kälte noch in der Hitze Ester.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **19**, 592—598. — [2]) Daselbst **20**, 331. — [3]) Ber. **29**, 2301. — [4]) Accad. dei Lincei, Rend. **5** [1], 84. — [5]) Monatsh. Chem. **16**, 130, 137, 148. — [6]) Ber. **29**, 2375. — [7]) Daselbst, S. 831.

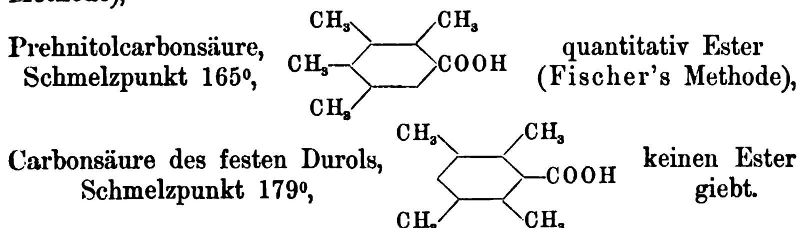
Das auffallende Verhalten des *Fluors* veranlafst die Autoren zu dem Hinweis, dafs sich dieses Element, entsprechend seinem niedrigen Atomgewicht, in Bezug auf das Estergesetz dem Methoxyl und Hydroxyl anschliefst und ganz verschieden von Chlor, Brom, Jod und der Nitrogruppe wirkt. Sie meinen daher, dafs die Gröfse des Atomgewichtes für die Raumerfüllung der Elemente in den organischen Verbindungen im Sinne der Stereochemie von mafsgebendem Einflusse sei, so dafs die Elemente und Gruppen, welche kleinere Atom- bezw. Moleculargewichte haben, auch zugleich die räumlich kleineren seien und umgekehrt. Die „Gröfse der Radicale" im stereochemischen Sinne halten die Verfasser für oftmals verschieden von der „relativen Raumerfüllung" im Sinne der Kopp'schen Forschungen.

V. Meyer. Sterische Wirkung atomreicher Alkyle auf die Esterbildung[1]). Die hindernde Wirkung der *normalen Alkyle* bei der *Ester*bildung und ähnlichen Reactionen wird nur durch das *erste* Kohlenstoffatom ausgeübt. Der Beweis hierfür wird darin gefunden, dafs die *Cetyl*ester folgender Säuren aus den entsprechenden *Silber*salzen leicht entstehen:



Als zweckmäfsigste Methode der Ausführung der *Veresterungs*probe mit Alkohol hat sich[2]) das zuerst von E. Fischer empfohlene Verfahren (Alkohol mit 3 Proc. Salzsäure sättigen und 3 bis 5 Stunden am Kühler kochen) bewährt, da hiernach aus den o—o-substituirten Säuren niemals Ester in irgend welcher Menge erhalten werden.

Weiterhin theilen V. Meyer und L. Wöhler[3]) mit, dafs Isodurolcarbonsäure, Schmelzpunkt 164°, keinen Ester (Fischer's Methode),



---

[1]) Ber. 29, 1399. — [2]) Daselbst, S. 1400. — [3]) Daselbst, S. 2569—2573.

V. Meyer. Esterbildung der Hemimellithsäure[1]). — In der

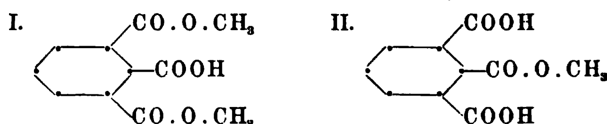
COOR

Hitze bildet sich der *Tri*methylester —COOR, während

COOR

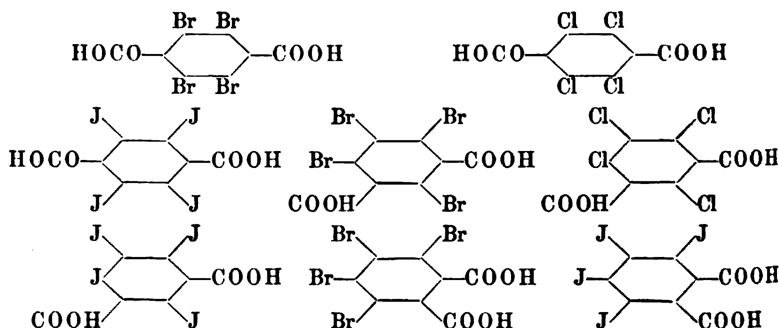
in der *Kälte* Dimethylester entsteht, was der Autor auf die *Anhydrisirbarkeit* der Säure zurückführt. Damit hängt auch zusammen, dafs der hindernde Einflufs bei der *Carboxyl*gruppe nicht wie bei den übrigen Radicalen (F, OH, CH_3 einerseits, Cl, Br, J, NO_2 andererseits) in jedem einzelnen Falle nach dem *Gewicht* des Radicales vorausgesagt werden kann.

Nach C. Graebe und M. Leonhardt[2]) bildet die Hemimellithsäure *direct* nur den Dimethylester (I)



Das Anhydrid liefert mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff ein Gemenge von Mono- und Trimethylester. Der Monoester (II.) entsteht allein aus dem Anhydrid und Methylalkohol. Demnach stimmt das Verhalten überein mit V. Meyer's Regel.

E. Rupp[3]) constatirte, dafs bei der Einwirkung von Alkohol und Salzsäure folgende Säuren *keine* Ester liefern:



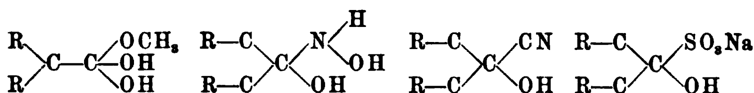
(97 Proc. *Mono*methylester.) (0,25 Proc. *Di*ester.)

Th. Zincke und Br. Francke[4]) schliefsen nach der V. Meyer'schen Esterificationsregel, dafs die *Acetobromisophtal-*

[1]) Ber. 29, 1401. — [2]) Ann. Chem. 290, 217, 225. — [3]) Ber. 29, 1625—1634; vergl. J. van Soon und V. Meyer, daselbst, S. 839—845. — [4]) Ann. Chem. 293, 123.

säure die Constitution (H, COOH, Br, H, CH_3CO, COOH am Benzolring) besitzt, da sie in fast *quantitativer* Ausbeute einen Neutralester liefert.

A. Angeli[1]) vergleicht die *Esterbildung*, die *Oximirung*, die Anlage von *Blausäure* an Ketone und die Addition von *Bisulfit* an letztere:



Nach seiner Ansicht handelt es sich in allen diesen Fällen darum, dafs die R die Addition der Agentien verhindern.

C. A. Bischoff[2]) vergleicht seine Resultate bei *Verkettungsstörungen* mit den von V. Meyer bei den *Veresterungen* gewonnenen und glaubt, die Erscheinung, dafs Verkettungen ausbleiben, wenn an kritischer Stelle CH_3 steht, aber wieder eintreten, wenn an dieser Stelle —COOR steht, hänge nicht von der *Gröfse* der Radicale ab (V. Meyer), sondern es handele sich hierbei um „Collisionen der Schwingungsbahnen".

Kohlenstoff-Stickstoff.

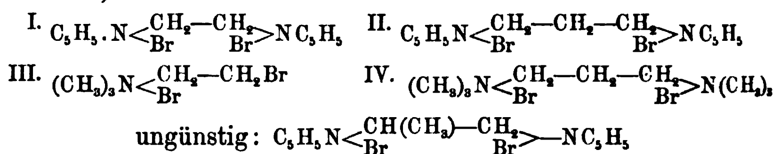
A. Lachmann[3]) hat mittelst Zinkäthyl weder aus *Triäthylammonium*jodid noch aus *Trimethylamindi*bromid, noch endlich aus *Phenyl-Jodid-Chlorid* Verbindungen erhalten können, welche *fünf* Kohlenwasserstoffreste am *Stickstoff* gebunden enthielten.

C. Paal[4]) äufsert sich dahin, dafs das abnorme Verhalten der Verbindungen (NO_2, R, CH_2—NH an zwei Benzolringen) bei der *Formylirung* nur unter Zugrundelegung stereochemischer Anschauungen zu deuten sei. Dafs z. B. die reactionshemmende Wirkung eines *Ortho*substituenten (R) je nach der *Natur* der Radicale verschieden ist, wird vom Autor hervorgehoben, so z. B., dafs die *Nitro*gruppe durch ihre *Raumerfüllung* die Reactionsfähigkeit des Imidwasserstoffs vernichtet, *Amin-* und *Meth*oxylreste aber nicht. Vergleichende messende Versuche fehlen.

---

[1]) Accad. dei Lincei, Rend. 5 [1], 84. — [2]) Ber. 29, 1513. — [3]) Americ. chem. J. 18, 372—374. — [4]) J. pr. Chem. 54, 261.

R. F. Flintermann und A. B. Prescott[1]) machten auf die *Grenze* der *Bildung* von *Amin*basen aufmerksam. Aus der Zusammenstellung der Literatur geht der Einfluſs der Verzweigungen im Alkyl deutlich schon hervor bei der Bildung von Substitutions- und Additionsproducten des Ammoniaks. Die Autoren fanden bei ihren eigenen Versuchen, daſs *Pyridin* durch Aethylen (I.), Trimethylenbromid (II.) verkettet wird, daſs diese Base besser reagirt als *Trimethylamin* (III., IV.). Die Verkettùng durch 1, 2-Dibrompropan (V.) tritt *nicht* ein. — Im Sinne von Bischoff's dynamischer Hypothese würde sich daraus folgende Scala ergeben, welche mit dem *günstigsten* beginnt und mit dem *ungünstigsten* (collisionsreichsten) schlieſst:



S. H. Baer und A. B. Prescott[2]) erhielten ferner die folgende *Methylen*verbindung des *Pyridins*:



Die beiden soeben erwähnten Arbeiten zeigen den Anfang der Aufklärung von Verkettungsreactionen bei Kohlen-Stickstoffcombinationen, wie sie mit denselben Bindegliedern: Methylen, Aethylen, Propylen und Trimethylen von C. A. Bischoff[3]) in der Gruppe der Malonsäureester behandelt worden sind. Ein Vergleich ergiebt, daſs der den Reactionsverlauf bestimmende *Factor* hier wie dort offenbar der *räumliche*[4]) ist.

---

[1]) Americ. chem. J. **18**, 28--35. — [2]) Daselbst, S. 989. — [3]) Ber. **28**, 2824. — [4]) Daselbst, S. 2631.

Anorganische Chemie.

Apparate.

J. Walter. Druckrohr für Laboratoriumsversuche [1]). — Zum Schutz von Einschmelzröhren hat Ullmann dieselben in eiserne Röhren gebracht, in denen eine Flüssigkeit über ihren Siedepunkt erhitzt wurde. Der Druck der Dämpfe aufserhalb des Einschmelzrohres wirkt dem im Innern des Rohres auftretenden Druck entgegen und verhütet so das Springen der Röhren. Den gleichen Vortheil erreicht der Verfasser sicherer dadurch, dafs er das eiserne Rohr, in welchem das Einschmelzrohr erhitzt wird, mit einer Flasche mit flüssiger Kohlensäure und mit einem Manometer verbindet. Es wird dadurch vermieden, dafs eine Undichtheit des Verschlusses unbemerkt bleibt und die Zertrümmerung des Glasrohres veranlassen kann, was bei Herstellung des Druckes in dem eisernen Rohr durch flüchtige Flüssigkeiten leicht eintreten kann. Man kann in dem eisernen Rohr mit Kohlensäurefüllung auch Flüssigkeiten in offenen Glasröhren erhitzen, sofern keine Dämpfe entweichen, die das Metall angreifen. Beim Erhitzen von alkalischen Flüssigkeiten kann man die eiserne Flasche direct als Druckrohr benutzen; nur mufs man beim Erhitzen ammoniakalischer Flüssigkeiten die Druckflasche mit einem eisernen statt mit dem sonst angewandten bronzenen aufgeschraubten Deckel verschliefsen. Der Verfasser zeigt ferner, wie man das von ihm construirte Druckrohr auch benutzen kann zu Carbonsäuresynthesen nach Schmitt, zu Druckdestillationen (z. B. für die Petroleumsynthese), für die Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Gase unter Druck in Flüssigkeiten, sowie für die Bestimmung der Löslichkeit fester Substanzen in Flüssigkeiten bei höherer Temperatur unter Druck. Um bei Versuchen in

[1]) J. pr. Chem. [2] 53, 132—139.

Glasröhren den äufseren Druck dem inneren möglichst genau anzupassen und um Laboratoriumsoperationen in den Fabrikbetrieb einzuführen, ist es häufig nothwendig, den Druck zu kennen, den bestimmte Flüssigkeiten bei bestimmten Temperaturen ausüben. Diese Ermittelung läfst sich sehr leicht durch Erhitzung der Flüssigkeiten direct in dem eisernen Druckrohr ausführen. Auch zur Aufbewahrung condensirter Gase oder zur Verflüssigung von Gasen kann man das von Dr. Peters und Rost in Berlin dargestellte bis auf 200 Atmosphären geprüfte Druckrohr benutzen.

Paul Kestner. Drehbare Laboratoriumsautoclaven zur Ausführung von unter Druck vorzunehmenden Versuchen [1]. — Der Apparat ermöglicht die unter Druck erfolgenden Reactionen durch beständige Schleuderbewegung zu beschleunigen, namentlich auch Substanzen in kürzester Zeit zu lösen und bei jeder gewünschten Temperatur auszulaugen. Es wird ferner durch den Apparat ermöglicht, Niederschläge und Lösungen, die sich unter einem bestimmten Druck gebildet haben, unter demselben Druck durch Filtration von einander zu trennen und so zu verhindern, dafs die bei stärkerem Druck eingetretene Reaction bei gewöhnlichem Druck wieder zurückgeht.

George F. Jaubert. Neue Turbine und Mischapparat für das Laboratorium [2]. — Die Turbine besteht aus einem Rade von 10 cm Durchmesser, hat Messingschaufeln und dreht sich in verticaler Stellung innerhalb eines gufseisernen Gehäuses. Die Tourenzahl wird durch eine Zahnradübertragung oder durch zwei geräuschlos wirkende Kautschukräder reducirt. Der Mischapparat besteht aus Glas, ist hohl, unten kolbenartig verdichtet und mit Oeffnungen versehen, durch die die Flüssigkeit in das Innere des Kolbens eintreten kann.

V. Markownikoff. Ein Mischapparat zur Beschleunigung chemischer Reactionen [3]. — Der Apparat besteht aus einem kupfernen Cylinder, mit horizontaler Axe, dessen Seitenwände durch Messingscheiben mit Asbestdichtung gut verschlossen werden können. Zum Einfüllen dient ein in der Mitte des Cylinders befindlicher verschraubbarer Tubus, durch den auch eventuell von Zeit zu Zeit Gase abgelassen werden können. Zum Mischen dient ein aus zwei durchlochten, dicken Blechen zusammengesetztes frei in dem Cylinder bewegliches Kreuz. Die

---

[1] Chemikerzeit. 20, 89. — [2] Bull. soc. chim. [3] 15, 8—9. — [3] Ann. Chem. 289, 254—257.

gemeinsame Axe der beiden Bleche ist fast so lang wie die Cylinderaxe, die Breite jedes Bleches $^{3}/_{4}$ so lang wie der Durchmesser. Die Bewegung des Cylinders erfolgt durch Hand- oder Turbinenbetrieb mittelst zweier Schwungräder, die an den aufgeschraubten Axen befestigt sind. Die Axen gehen nicht durch den Cylinder hindurch. Der Apparat kann von aufsen erhitzt oder abgekühlt werden; er läfst sich auch statt aus verzinntem Kupferblech aus Porcellan herstellen.

Frank F. Jewett. Apparat zum Waschen von Niederschlägen mit kochendem Wasser [1]). — Ein Kochkolben ist durch einen dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung geht ein bis unter den Rand des Stopfens reichendes Rohr, das aufsen durch Schlauch und Quetschhahn verschlossen werden kann. Der Dampf der im Kochen erhaltenen Waschflüssigkeit entweicht durch dieses Rohr. Wird aber der Quetschhahn geschlossen, so wird in dem zweiten bis auf den Boden des Kolbens reichenden Rohr das Wasser durch den Dampfdruck gehoben und auf den auszuwaschenden Niederschlag geleitet. Die dritte Bohrung trägt ein gerades Rohr, dessen eines Ende auf den Boden des Kolbens reicht, während das andere in einen mit dem Halse nach unten über dem Kochkolben befindlichen Kolben reicht, der einen doppelt durchbohrten Stopfen hat. Wenn bei geschlossenem Quetschhahn der Dampfdruck zu sehr steigt, wird das Wasser, welches nicht durch das zweite Rohr austritt, durch das dritte in den als Sicherheitsreservoir dienenden umgekehrten Kolben geleitet, von wo es bei nachgelassenem Druck wieder zurückfliefst.

Tassilly. Apparat zur Filtration bei Luftausschlufs [2]). — Um bei Ausschlufs von Luft in der Atmosphäre irgend eines Gases filtriren zu können, stülpt der Verfasser zwei Trichter mit geschliffener Kante über einander, dichtet die Berührungsstelle beider durch etwas Fett und verbindet das Trichterrohr des oberen Trichters mit Waschflaschen und einem Gasometer. Wo die verdrängte Luft entweichen soll, und in welcher Weise die zu filtrirende Flüssigkeit oder das Waschwasser aufgegossen werden sollen, ist aus der Beschreibung nicht zu ersehen.

K. Dierbach. Ein neuer Bunsenbrenner [3]). — Der Brenner besteht aus einem rechtwinkligen Mischungsrohr, dessen Schenkel verschieden lang sind und sich in einem drehbaren Ring befinden,

---

[1]) Americ. chem. J. 17, 517—518. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 274—275. — [3]) Chemikerzeit. 20, 307.

in dem sie gedreht und verschoben werden können. Das Schlauchansatzstück läfst sich an das längere oder an das kürzere Ende schrauben. Es wird dadurch erreicht, dafs die Flamme in jeder beliebigen Richtung angebracht werden kann und dafs auch niedrig stehende Gegenstände durch dieselbe erhitzt werden können.

Rollo Applegard. Ein direct ablesbares Platinthermometer [1]). — Das Thermometer beruht auf der Messung des mit der Temperatur veränderlichen Widerstandes einer aus einer Platinsilberlegirung dargestellten Drahtspule. Die Anordnung des Apparates ist im Princip dieselbe wie die des Apparates von Callendar und Griffith. Da aber für den vom Verfasser verfolgten Zweck die Ablesungen nicht auf $^1/_{1000}{}^0$ genau zu sein brauchten, konnte die Einrichtung so vereinfacht werden, dafs die Stellung eines auf einem Platinsilberdraht gleitenden Contacts, durch den der Widerstand gemessen wurde, direct die Temperatur der Drahtspulen angab. Das Temperaturintervall, innerhalb welchem das Platinthermometer benutzt wurde, war 32 bis 120° F.

William Ramsay und N. Eumorfopoulos. Ueber die Bestimmung hoher Temperaturen mit dem Meldometer [2]). — Das von Foly erfundene *Meldometer* dient dazu, die Schmelzpunkte kleinster Partikel einer Substanz unter dem Mikroskop zu bestimmen. Der wesentlichste Theil des Apparates ist ein dünner Streifen Platinblech, der durch den Strom erwärmt wird und sich daher ausdehnt. Durch eine Feder wird das Platinblech immer gespannt gehalten und eine empfindliche Mikrometerschraube mifst die Längenausdehnung des Platinstreifens und damit dessen Temperatur. Man bringt eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz auf den Platinstreifen und läfst durch denselben einen Strom gehen, dessen Stärke man langsam so weit steigert, bis der Schmelzpunkt der Substanz, die mittelst eines Mikroskops betrachtet wird, erreicht ist. Die Mikrometerschraube des Meldometers, deren Stellung an einer Trommel abgelesen wird, wurde von den Verfassern geaicht durch Bestimmung der Stellungen bei der Lufttemperatur, dem Schmelzpunkt des Kaliumnitrats, 339°, und dem Schmelzpunkt des Kaliumsulfats, 1052°. Es wurden folgende Schmelzpunkte durch das so geaichte Meldometer bestimmt:

---

[1]) Phil. Mag. [5] 41, 62—72. — [2]) Daselbst, S. 360—367.

Li_2SO_4	853°	Na_2SO_4	884°	K_2SO_4	1052°
Li_2CO_3	618°	Na_2CO_3	851°	K_2CO_3	880°
LiCl	491°	NaCl	792°	KCl	762°
LiBr	442°	NaBr	733°	KBr	733°
LiJ unter	330°	NaJ	603°	KJ	614°
$Ca(NO_3)_2$	499°	$Sr(NO_3)_2$	570°	$Ba(NO_3)_2$	575°
$CaCl_2$	710°	$SrCl_2$	796°	$BaCl_2$	844°
$CaBr_2$	485°	$SrBr_2$	498°	$BaBr_2$	728°
CaJ_2	575° (?)	SrJ_2	402°	BaJ_2	539°

Ag_2SO_4	676°	$PbSO_4$	937°
AgCl	460°	$PbCl_2$	447°
AgBr	426°	$PbBr_2$	363°
AgJ	556°	PbJ_2	373°

Pneumatisches Pyrometer von Uehling und Steinbart[1]). — Bei der in Stevens Institute of Technology zu Boston vorgenommenen Prüfung ergab sich, dafs die einzelnen Apparate bei Temperaturen bis 1400° bis um 3 Proc. in ihren Angaben differirten und dafs auch dasselbe Instrument nach wiederholtem Erhitzen und Abkühlen für die gleiche Temperatur bis um 1 Proc. verschiedene Temperaturangaben machte. Das Pyrometer ist also weniger genau als Thermoelement, läfst sich aber zur Messung von Hochofentemperaturen mit genügender Genauigkeit benutzen.

A. W. Witkowski. Elektrisches Thermometer für niedrige Temperaturen[2]). — Die Temperaturbestimmung erfolgt durch Messung des Widerstandes von etwa 2 mm dünnem Platindraht oder noch besser von Eisendraht von 0,035 mm Durchmesser. Der Draht wird um einen Kupfercylinder isolirt gewickelt und der Widerstand wird mittelst einer Wheatstone'schen Brücke gemessen. Der Nullpunkt des Eisenthermometers lag im Januar 1892 bei 1001,80 Ohms und im Februar 1896 bei 1001,12 Ohms. Die gröfsten Schwankungen innerhalb der vier Jahre betrugen 0,83 Ohms. Der Widerstand nimmt für einen Grad Temperaturerhöhung um 4,65 Ohms bei 0° und um 3,66 Ohms bei —182° zu, so dafs man die Temperaturen bis auf $^1/_{40}$° C. genau ablesen kann. Die Aichung erfolgte durch ein Wasserstoffthermometer.

Friedrich Cochius. Gasmefsröhre mit in das Innere der Röhre hineinragendem Thermometer[3]). — Um eine genaue Ablesung der Temperatur eines zu messenden Gases zu gestatten, ist in eine aus einem engeren calibrirten und einem weiteren

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 54, 98. — [2]) Phil. Mag. [5] 41, 312—315. — [3]) Chemikerzeit. 20, 89—90.

nicht calibrirten Theil bestehende Gasbürette ein Thermometer gut eingeschliffen. Das Schliffstück trägt aufser dem Thermometer einen Hahn mit einem Trichteraufsatz oder einem seitlichen Rohr und einen Canal, der das Innere der Bürette mit dem Hahn und dem Trichteraufsatz oder dem seitlichen Rohr verbindet. Der Apparat wird von Dr. H. Geifsler Nachf. Franz Müller in Bonn angefertigt.

Sigmund Reichenberg. Apparat zur Untersuchung von Grubengas enthaltender Luft [1]). — Die zur Messung der Luftprobe und der Volumverminderung nach der Verbrennung des Methans dienende Gaspipette wird durch den Druck einer Schraube auf einen Kautschukballon, in welchem sich Quecksilber befindet, mit letzterem gefüllt oder durch Nachlassen der Schraube entleert, so dafs die Gase ein- oder austreten können. Die durch Quecksilber abgesperrte Luftprobe wird zunächst in einer Absorptionspipette, die mit Glasstäben und verdünnter Kalilauge gefüllt ist, von Kohlensäure befreit und mit Wasserdampf gesättigt. Darauf wird sie durch Nachlassen der Schrauben in die Mefsbürette übergeführt und gemessen. Zwischen Bürette und Absorptionsgefäfs befindet sich ein Rohr mit Platinspirale, die elektrisch glühend gemacht wird, um das Methan zu verbrennen. Nach beendeter Verbrennung und Absorption der entstandenen Kohlensäure kommt das Gas wieder in die Bürette, wo die Volumverminderung gemessen wird; ein Drittel von dieser entspricht dem vorhandenen Methan.

Paul Bunge. Neuerungen an analytischen Wagen [2]). — Um vor der eigentlichen Wägung schnell das angenäherte Gewicht des zu wägenden Gegenstandes zu erfahren, bedient man sich einer Vorrichtung, die an allen Bunge'schen Wagen angebracht werden kann. Der Bügel der Objectschale ist aus vergoldetem Federstahl hergestellt. Er biegt sich proportional der Belastung und die Wagschale sinkt bei arretirtem Wagebalken. Die Veränderung der Stellung der Objectschale überträgt sich mittelst eines unter der Objectschale befindlichen Achatknopfes auf eine Hebelwage, an deren Theilkreis man das Gewicht des Gegenstandes in Grammen abliest. Die Hebelwage ist bei arretirter oder freischwingender Wage ausgeschaltet und wird durch eine einfache Drehung der Kurbel vor der eigentlichen Wägung in und aufser Thätigkeit gesetzt.

[1]) Chemikerzeit. 20, 240. — [2]) Daselbst, S. 326.

Greiner und Friedrichs. Aräometer-Pipette [1]). — Die Pipette enthält in ihrem erweiterten Theil eine kleine Aräometerspindel. Man saugt die zu untersuchende Flüssigkeit in die Pipette, bis diese etwa zur Hälfte gefüllt ist und kann dann direct das specifische Gewicht der Flüssigkeit an der Scala der frei schwimmenden Spindel ablesen.

Georg W. A. Kahlbaum. Der sogenannte Liebig'sche Kühlapparat [2]). — Der bekannte Apparat ist zuerst 1771 von Christian Ehrenfried Weigel zusammengestellt, gezeichnet und beschrieben worden. Liebig nennt den Apparat „Göttling'schen Kühlapparat". Frd. Aug. Göttling hat 1796 den Apparat von Weigel unter Nennung des Namens des Erfinders von Neuem abgebildet und beschrieben.

Georg W. A. Kahlbaum. Normalsiederohr [3]). — Zur genauen Feststellung des Siedepunktes ist es nöthig, dafs das Thermometer sich in einem Rohre befindet, das von einem Dampfmantel umgeben ist. Anstatt nun, wie es bisher üblich war, die Dämpfe aus dem Siedekolben in ein inneres Rohr zu leiten, in dem sich das Thermometer befindet, und dann erst in das äufsere zum Kühler führende Rohr, verwendet der Verfasser ein Siederohr, in welchem die Dämpfe zuerst den äufseren Mantel passiren, und dann in das innere Rohr treten, in welches das Thermometer ragt, und von dort zum Kühler gehen. Hierbei werden manche Uebelstände vermieden, namentlich eine Verunreinigung der in der Vorlage condensirten Flüssigkeit durch Bestandtheile des Korkes. Zugleich dient der äufsere Dampfmantel, der durch die umgebende Luft gekühlt wird, als wirksamer Dephlegmator und ersetzt die kleinen Platincolonnen.

Friedrichs. Kühlpipette [4]). — Das Glasrohr einer Pipette ist unter der Erweiterung spiralig aufgerollt. Die Pipette soll dazu dienen, um heifse Flüssigkeiten durch mehrmaliges Ansaugen und Ausstofsen schnell abzukühlen.

O. Eberhard. Neue Laboratoriumsapparate [5]). — Es wird ein Vorstofs beschrieben, der bei der Destillation stark rauchender Flüssigkeiten im Vacuum und unter gewöhnlichem Druck die Belästigung durch schädliche Gase vermeidet und den Wechsel der Vorlage ohne Unterbrechung der Destillation gestattet. Um sehr kleine Substanzmengen der fractionirten Destillation unterwerfen zu können, wird ein Kühler verwendet, in welchen man

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 35, 169. — [2]) Ber. 29, 69—71. — [3]) Daselbst, S. 71—73. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 133. — [5]) Chemikerzeit. 20, 39.

gewogene Reagensgläser hineinschiebt, die als Vorlage dienen und direct über das Ableitungsrohr des Fractionirkolbens geführt werden.

Max Kaehler und Martini. Ueber einige neue Laboratoriumsapparate [1]). — Es wird ein Stativ mit zwei Gefäfsen zur Schmelzpunktsbestimmung im Wasserbade und im Oelbade beschrieben. — Zum Chloriren und Bromiren im Sonnenlicht wählt man an Stelle der zu stark reflectirenden runden Kolben besser conische Gefäfse, auf deren Wände die Sonnenstrahlen nahezu senkrecht auffallen. Die Apparate sind mit eingeschmolzenen Zuführungsröhren für das Chlor und das Brom versehen und können bei der Chlorirung bis zum berechneten Gewicht ziemlich scharf gewogen werden. — An Stelle der jetzt üblichen cylindrischen Bechergläser wurden früher conische Gläser benutzt, die oben weiter sind als die Erlenmeyer'schen Kolben. Faraday nannte diese Gläser Phillips-Becher. Unter diesem Namen führen die Verfasser die alte Form wieder ein. Ein Vorzug derselben ist es besonders, dafs Niederschläge sich weniger leicht festsetzen. Auch sind die conischen Gläser fester und lassen sich besser handhaben.

T. Poupê. Verschiedene neue Laboratoriumsapparate [2]). — Der Verfasser beschreibt eine Ventilvorrichtung an Spritzflaschen für heifse oder übelriechende Flüssigkeiten, sowie einen Extractionsapparat, der dem von Soxhlet angegebenen ähnlich ist, aber am Heberrohr einen Glashahn trägt, den man während eines Vertauschens der Siedekolben verschliefst. — Für die Invertzuckerbestimmung verwendet man das zur Polarisation zubereitete Filtrat, von dem man 50 ccm in einen Mefskolben füllt, darauf mit Sodalösung und Wasser bis zu der 65,12 ccm andeutenden Marke versetzt und filtrirt. 50 ccm des Filtrats, die 10 g Zucker entsprechen, werden zur Invertzuckerbestimmung nach Hersfeld benutzt. — Es wird ferner ein Chlorcalciumaufsatz auf Exsiccatoren beschrieben, aus dem weder Chlorcalciumstaub noch Chlorcalciumlösung in den Exsiccator fallen kann.

Litmus Pencils [3]). Von Christy und Co., London, werden Lackmusstifte in den Handel gebracht. Dieselben haben die Form von Bleistiften und sind an der einen Seite mit rothem, an der anderen mit blauem Lackmusfarbstoff gefüllt. Man benutzt sie, indem man mit ihnen einen Strich auf Papier macht und dieses statt Lackmuspapier anwendet.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896. 195—196. — [2]) Ref. Chemikerzeit. 20. Rep. 110; nach Listy chemické 20. 63. — [3]) Chem. News 73. 198.

Max Kaehler. Exsiccatoren [1]). — Die Exsiccatoren bestehen aus einem Glascylinder mit zwei Einschnürungen. Auf der unteren Einschnürung liegt ein Deckel aus porösem Thon, auf welchen der Tiegel etc. gestellt wird. Auf die obere Einschnürung kommt ein ringförmiges Gefäfs zur Aufnahme der Schwefelsäure oder des Chlorcalciums, so dafs das Trockenmittel über der zu trocknenden Substanz sich befindet.

Fritz Voeller. Neuer Gasentwicklungsapparat [2]). — Eine starkwandige Gasentwicklungsflasche, welche das Zink, Marmor oder Schwefeleisen enthält, hat nahe am Boden mehrere kleine Löcher. Die Flasche steht in einem Gefäfs, welches in seinem unteren Theil eingeschnürt ist. Nach Verschlufs des Hahnes wird die Säure in dieses Gefäfs gedrängt, und dabei sammelt sich die concentrirtere Salzlösung in dem Theil unter der eingeschnürten Stelle, auf welcher das Entwicklungsgefäfs steht. Hierdurch wird bewirkt, dafs bei neuer Benutzung des Apparates möglichst salzfreie Säure in die Entwicklungsflasche eintritt.

Vorlesungsversuche.

Max Rosenfeld. Die volumetrische Elektrolyse der Salzsäure [3]). — Man kann in dem Hofmann'schen Vorlesungsapparat die Elektrolyse der Salzsäure unter Bildung gleicher Volume Chlor und Wasserstoff demonstriren, wenn man ein Gemisch gleicher Volume concentrirter Salzsäure und Wasser siedend heifs einfüllt und auch noch in den Büretten durch einen Bunsenbrenner erhitzt, bis die Säure mindestens wieder die Temperatur von 70° hat.

B. Schwalbe. Beiträge zur Methodik des Experimentes. 1. Ueber die Verwendung der flüssigen Kohlensäure [4]). — Es lassen sich mit flüssiger Kohlensäure bequem zahlreiche sehr instructive Versuche ausführen. Die Identität der festen Kohlensäure mit der gasförmigen wird durch bekannte Reactionen des aus ersterer unter Wasser entwickelten Gases gezeigt. Die Dampfspannung der festen Kohlensäure kann man zur Betreibung von Springbrunnen und von Dampfmaschinenmodellen benutzen. Durch Erwärmung fester Kohlensäure in Reagensgläschen erhält man gefahrlos Explosionen. Beim Ausströmen der Kohlensäure

---

[1]) Chemikerzeit. 20, 274. — [2]) Daselbst, S. 306. — [3]) Zeitschr. f. physik. u. chem. Unterr. 8, 365. — [4]) Daselbst 9, 1—20.

aus den Bomben wird die feste Kohlensäure stark negativ elektrisch, das Tuch, in dem man sie auffängt, wird positiv geladen. Die bei der Verdunstung der festen Kohlensäure auftretende Temperaturerniedrigung wird benutzt, um Wasser, Salzlösungen und Quecksilber zum Gefrieren zu bringen. Eine gesättigte Kupfervitriollösung erstarrt dabei farblos, weil sich das Anhydrid ausscheidet. Durch Vermischen von Kohlensäureschnee mit Aether erhält man einen Brei von —86°. Bei dieser Temperatur werden Schwefel, Zinnober, Mennige, Quecksilberoxyd, Kaliumquecksilberjodid nahezu farblos. Salzsäure reagirt nicht mit Marmor, Natrium nicht mit Alkohol, Alkohol und Phosphor lassen sich nicht entzünden, Jodstärkekleister spaltet sich in farblosen Stärkekleister und hellrothes Jod. Von technischen Verwendungen lassen sich die für den Bierausschank, für die Herstellung moussirender Getränke, zum Heben von Gegenständen unter Wasser, zur Eisfabrikation etc. demonstriren.

B. Neumann. Die Grenzen der Empfindlichkeit verschiedener Reactionen auf Metalle [1]. — Nach eigenen Beobachtungen und Angaben der Literatur hat der Verfasser die äufsersten Verdünnungen, bei denen Metalle durch bestimmte Reactionen noch nachweisbar sind, zusammengestellt. Die Angaben beziehen sich auf Arsen, Antimon, Blei, Cadmium, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Gold, Iridium, Kalium, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Nickel, Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydul, Silber, Wismuth, Zink und Zinn.

C. Hoitsema. Beitrag zur Kenntnifs von Explosionen [2]. Explosionsartig verlaufende Reactionen kommen dann zu Stande, wenn die bei einer Umwandlung frei gewordene Wärme gröfser ist als die durch Wärmeleitung entführte Wärme, und wenn die Reactionsgeschwindigkeit bei zunehmender Temperatur sehr schnell steigt. Die Grenztemperatur des Eintritts der Explosion ist also diejenige, bei welcher die Wärme, die durch die Reaction eines Theils der Substanz in einer bestimmten Zeit frei wird, ebenso grofs ist wie die Wärme, welche in der gleichen Zeit abgeleitet wird. Hält man die Temperatur nahe der Grenztemperatur, so erfolgt die Reaction in mefsbarer Zeit, und man kann die Reactionsgeschwindigkeit der Explosion bestimmen. Vorausgesetzt ist, dafs bei der mäfsigen Temperatur dieselben Producte entstehen, wie bei der stürmischen Zersetzung bei höherer Temperatur.

---

[1] Chemikerzeit. 20, 763—764. — [2] Zeitschr. physik. Chem. 21, 137—148.

Das ist bei der Zersetzung des Silberoxalats der Fall, welches immer in Silber und Kohlendioxyd zerfällt. Die Geschwindigkeit dieser Reaction liefs sich bei Temperaturen zwischen 150 und 170° messen, und für jede Temperatur ergab sich eine Geschwindigkeitsconstante. Die Aenderung dieser Constanten mit der Temperatur steht ebenfalls im Einklang mit der Theorie. Auch Schwefelstickstoff giebt bei langsamer Zersetzung dieselben Producte wie bei der stürmischen. Die Messung der Reactionsgeschwindigkeit scheiterte an der Flüchtigkeit des Schwefelstickstoffs. Knallquecksilber giebt bei stürmischer Zersetzung Quecksilber, Kohlenoxyd und Stickstoff, während es bei langsamer Zersetzung nur Sauerstoff entwickelt. Die langsame Zersetzung tritt bei 132° ein. Knallsilber konnte sogar ohne Explosion auf 167° erwärmt werden. Auch hierbei entwickelt sich nur Sauerstoff; die Producte der explosiven Zersetzung sind noch nicht bekannt.

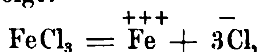
Allgemeines.

H. Lescoeur. Untersuchungen über die Dissociation der Hydrate und analoger Verbindungen, IX. Abhandlung [1]. — Es wurde die Zusammensetzung mehrerer Hydrate und ihre Dampfspannung untersucht. Am häufigsten krystallisiren die Nitrate der zweiwerthigen Metalle mit 6 Mol. Wasser. Es wurden folgende Hexahydrate untersucht: $Mg(NO_3)_2 . 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$, $Mn(NO_3)_2 . 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 . 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$ und $UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$. Das Strontiumnitrat konnte als Hydrat nicht erhalten werden. Das Cadmiumnitrat hat die Formel $Cd(NO_3)_2 . 4H_2O$; das aus salpetersaurer Lösung dargestellte Wismuthnitrat hat die Formel $2Bi(NO_3)_3 . 9H_2O$. Bei Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu den Lösungen gewisser Nitrate fallen wasserärmere Salze aus, nämlich die Verbindungen $Mg(NO_3)_2 . 3H_2O$, $Cd(NO_3)_2 . 2H_2O$, $Co(NO_3)_2 . 3H_2O$ und $Ni(NO_3)_2 . 3H_2O$. Die Hydrate mit 3 Mol. Wasser erhält man auch durch Wasserentziehung aus den Hexahydraten. Bei gewöhnlicher Temperatur verlieren die Hexahydrate auch über Schwefelsäure ihr Wasser nur äufserst langsam. Bei höherer Temperatur geben sie das Wasser schneller ab, und die Dampfspannung bleibt so lange constant, bis das Salz nur noch genau drei Moleküle Krystallwasser enthält, um dann schnell zu fallen. Dies wurde

[1]) Ann. chim. phys. [7] 7, 416—433.

bewiesen bei den Nitraten des Magnesiums bei 65°, des Zinks bei 20°, des Mangans bei 20 und bei 70°, des Kobalts bei 20 und bei 60°, des Nickels bei 20 und bei 100°, und des Urans bei 60°. Das Cadmiumnitrat verliert bei 20° 2 Mol. Wasser bei constantem Dampfdruck, der dann schnell fällt. Das Kupfernitrat verliert bei 20° fast gar kein Wasser, bei 65° gleichzeitig Wasser und Salpetersäure, wobei Kupferoxyd neben dem Trihydrat, $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$, entsteht. Wismuthnitrat verliert bei 70° Wasser und Salpetersäure und geht in das Salz $2(BiO . NO_3) . 3H_2O$ über. Die Trihydrate der neutralen Nitrate verlieren bei weiterer Verringerung der Dampfspannung bei höherer Temperatur gleichzeitig Wasser und Salpetersäure und hinterlassen Metalloxyd, kein basisches Salz.

H. M. Goodwin. Ueber die Hydrolyse des Eisenchlorids[1]. — Die Leitfähigkeit concentrirterer Lösungen von Eisenchlorid ist unmittelbar nach ihrer Herstellung fast ebenso grofs wie nach längerem Stehen. Bei verdünnten Lösungen zeigt sich aber eine Zunahme der Leitfähigkeit bei längerer Aufbewahrung. Gleichzeitig mit der Zunahme der Leitfähigkeit erfolgt eine Aenderung des Farbentons der Lösungen von hellgelb in gelbroth und braunroth. In concentrirteren Lösungen, in denen die Leitfähigkeit sehr langsam zunimmt, bildet sich ein schwerer, gelber Niederschlag bei längerem Stehen. Diese Erscheinungen finden ihre Deutung durch die Annahme, dafs neben der elektrolytischen Dissociation auch eine hydrolytische Spaltung des Eisenchlorids stattfindet. Durch die Aenderung der Leitfähigkeit und der Gefrierpunktserniedrigung liefs sich feststellen, wie viel von den Molekülen elektrolytisch und wie viel hydrolytisch dissociirt seien. Die Beobachtungen der Leitfähigkeit und der Gefrierpunktserniedrigung stehen mit den calorimetrischen Beobachtungen im Einklang, wenn man annimmt, dafs die elektrolytische Dissociation nach dem Schema erfolgt:



$$FeCl_3 = \overset{+++}{Fe} + 3\overset{-}{Cl},$$

die hydrolytische aber nach dem Schema:



$$FeCl_3 + H_2O = \overset{++}{FeOH} + \overset{+}{H} + 3\overset{-}{Cl}.$$

Nur secundär tritt die Reaction des Ions FeOH mit Wasser unter Bildung von Eisenhydroxyd und Wasserstoffionen ein. Es scheint, dafs die Bildung des colloidalen Eisenhydroxyds beschleunigt

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 21, 1—15.

wird, wenn schon eine gewisse Menge desselben in der Lösung vorhanden ist. In einer Lösung von 0,3 Grammmolekülen im Liter sind nach 10 Minuten 73 Proc. der Moleküle elektrolytisch dissociirt und keines hydrolytisch. Dagegen sind in einer Lösung von 0,0015 Grammmolekülen im Liter nach 10 Minuten 5 Proc. der Moleküle $FeCl_3$ elektrolytisch und 91 hydrolytisch dissociirt. Nach sehr langer Zeit verschwinden die Moleküle $FeCl_3$ und die zweiwerthigen Ionen FeOH vollständig aus der Lösung, so dafs diese nur noch colloidales oder gefälltes Eisenhydroxyd und freie Salzsäure enthält. Dafs letzteres der Fall ist, geht daraus hervor, dafs die Leitfähigkeit der verdünnten Lösungen nach langem Stehen denselben Werth annimmt, wie die Leitfähigkeit einer äquivalenten Lösung von Salzsäure.

Arthur A. Noyes. Bemerkungen über das Gesetz der Geschwindigkeit der Reaction zwischen Eisenchlorid und Zinnchlorür [1]. — Die angegebene Reaction hatte der Verfasser nach den Versuchen von Kahlenberg als eine Reaction dritter Ordnung aufgefafst. Kortright hatte dagegen geltend gemacht, dafs das Eisenchlorid beträchtlich hydrolytisch gespalten sei und dafs andere Resultate sich ergeben, wenn diese Spaltung berücksichtigt wäre. Aus den vorstehenden Beobachtungen von Goodwin ergiebt sich aber, dafs bei den in Frage kommenden Concentrationen die Hydrolyse nur zwei Proc. der Moleküle erfafst, so dafs sie vernachlässigt werden kann.

Friedrich Rösler. Synthese einiger Erzmineralien und analoger Metallverbindungen durch Auflösen und Krystallisirenlassen derselben in geschmolzenen Metallen [2]. — Beim Schmelzen von schwefelhaltigem Silber scheidet sich Schwefelsilber in unkrystallisirten Partien ab. Krystallisation kann nicht eintreten, weil das als Lösungsmittel dienende reine Silber eher erstarrt als das gelöste Schwefelsilber. Dagegen gelang es, reguläre Krystalle von Schwefelblei und von Selenblei durch Schmelzen von Schwefel oder Selen mit Blei unter Borax zu erhalten. Zur Abscheidung der Krystalle wurden die Reguli in verdünnter Salpetersäure als Anoden benutzt, wobei nur das reine Blei in Lösung ging. Analog wurden aus Wismuth Nadeln von Wismuthglanz und reguläre Krystalle der Formel Bi_2Se (?) erhalten. Aus Lösungen von Schwefelsilber in Wismuth krystallisiren reguläre Krystalle der Formel $AgBiS_2$. Da der natürliche Silberwismuthglanz regulär krystallisirt, ist die

---

[1] Zeitschr. physik. Chem. 21, 16. — [2] Zeitschr. anorgan. Chem. 9, 31—77.

Substanz dimorph. Auch die künstlich dargestellten Krystalle der Zusammensetzung $x BiSe + y Ag_2Se$ sind regulär. Kupfersulfür Cu_2S krystallisirt aus Blei regulär. Beim Schmelzen von Palladium mit Palladiumsubsulfür wurde nicht krystallisirtes Palladiumsubsulfür erhalten. Ein bei der Goldscheidung erhaltener Schlamm, welcher Platinmetalle, Arsen, Antimon und Wismuth enthielt, gab beim Schmelzen reguläre Krystalle (Würfel, Octaëder und Pentagondodekaëder), deren Formel $PtAs_2$ der des natürlichen regulären Sperrylith entspricht. Beim Schmelzen von Platin mit überschüssigem Antimon wurden grofse reguläre Krystalle der Formel $PtSb_2$ erhalten. Auf analogem Wege enstanden Krystalle der Formel $PdSb_2$, $PtBi_2$, $PdBi_2$, Au_3Bi und Au_3Sb.

Metalloide.

Wasserstoff.

W. Lettermann. Versuche über Erzeugung von Wasserstoff aus Eisen und Wasser[1]. — Verfasser studirte die Darstellung von Wasserstoff nach dem Verfahren von Lewes, um die Reaction, von der man bereits die Abhängigkeit von möglichst niedriger Temperatur kennt, auch in anderen Richtungen kennen zu lernen. Zu den Versuchen diente eine Porcellanröhre von 1,20 m Länge und 8 mm lichter Weite, in der auf 40 bis 50 cm 26 bezw. 32 g feine Eisendrehspäne vertheilt waren. Die Enden waren mit Porcellanscherben angefüllt, um eine gleichmäfsige Temperatur der durchstreichenden Gase zu erzielen. Die bei den verschiedenen Temperaturen erzeugten Wasserstoffmengen wurden volumetrisch und analytisch bestimmt. Zum Erhitzen diente ein 35 flammiger Verbrennungsofen, durch den eine Temperatur von 950° erreicht werden konnte. Variirende und ausschlaggebende Factoren bei den Versuchen waren Dampfspannung und Geschwindigkeit des Wasserdampfstromes, d. h. die über das Eisen geführte Wassermenge und vor Allem die Ofentemperatur. Bei den Versuchen wurde nicht direct Wasserdampf in das Rohr geleitet, sondern mit Wasserdampf gesättigter Stickstoff. Der durch eine besondere Vorrichtung erzeugte, möglichst gleichmäfsige Stickstoffstrom

[1] Ref. Chem. Centr. [4] 8, I, 952—953, nach J. f. Gasbel. 39, 187—190 und 204—206.

wurde durch mehrere Waschflaschen mit alkalischer Pyrogallussäurelösung geleitet und gelangte dann in den Verdampfungsapparat, der aus einem Varrentrapp'schen Kugelapparat bestand, der vollständig in einem grofsen Wasserbade steckte und vor und nach jedem Versuche gewogen wurde. Vor dem Eintritt in das Versuchsrohr passirte das mit Wasserdampf gesättigte Stickstoffgas noch einen Ueberhitzer (20 cm langes Stahlrohr), in dem es höchstens auf 300° erhitzt wurde. Die Temperaturbestimmungen geschahen mit dem von F. Freyer und V. Meyer beschriebenen kugelförmigen Platinpyrometer. Das nicht zersetzte Wasser wurde zunächst in einem gekühlten U-Rohr und dann durch ein Chlorcalciumrohr aufgefangen, das Gas in einem empirisch graduirten, 7 Liter fassenden Glascylinder über Quecksilber aufgefangen. Die Analysen wurden theils mit Palladiumasbest, theils mit der Hempel'schen Knallgasexplosionspipette ausgeführt. Verfasser kam zu den Schlufsfolgerungen, dafs die Menge des gebildeten Wasserstoffs unter sonst gleichen Verhältnissen mit Zunahme der Geschwindigkeit des Stickstoffstromes abnimmt, und dafs dieser Einflufs bedeutender bei niederen, als bei höheren Temperaturen ist. Die Menge des gebildeten Wasserstoffs nimmt unter sonst gleichen Verhältnissen mit der Temperatur ab. Der Beginn der Entwicklung liegt bei 300°, der Höhepunkt bei 800°. Den Schlufs der Arbeit bilden einige thermochemische Betrachtungen über den Vorgang.

Richard Wolffenstein, Berlin. Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd (D. R.-P. 85802 vom 23. Jan. 1894) [1]. — Eine neutrale oder sauer reagirende Lösung von Wasserstoffsuperoxyd läfst sich, wenn sie keine Verunreinigungen enthält, bis auf 50 Proc. Gehalt abdampfen. Nimmt man hierauf das Vacuum zu Hülfe, so destillirt unter steigender Temperatur bei ungefähr 84 bis 85° ein nahezu ganz reines Wasserstoffsuperoxyd über.

Léon Paul Hulin in Modane, Savoie. Verfahren zur Herstellung der Säurecharakter besitzenden Peroxyde von Schwermetallen und der Alkalien bezw. alkalischen Erden (D. R.-P. 86095 vom 17. Juni 1894) [2]. — Metalle, wie Blei, Antimon, Chrom und Mangan, lassen sich durch einfaches Erhitzen an der Luft nicht in die Peroxyde überführen. Dies wird jedoch möglich, wenn man nicht die reinen Metalle, sondern ihre Legirung mit Alkalimetall an der Luft erhitzt. So entsteht aus der Legirung von Blei und Natrium bleisaures Natrium, das je nach gewissen

[1]) Patentbl. 17, 252. — [2]) Daselbst, S. 307.

Einzelheiten bei Ausführung des Verfahrens eine andere Zusammensetzung zeigt. Durch Zersetzung mit Wasser wird das unlösliche Schwermetallperoxyd erhalten.

Sauerstoff.

Marius Otto. Sur l'ozone et les phénomènes de phosphorescence[1]). — Verfasser beobachtete beim Absaugen ozonisirter Luft mit Hülfe einer Wasserpumpe eine an der Berührungsstelle von Luft und Wasser beginnende lebhafte Phosphorescenz, die das Wasser noch fünf bis sechs Secunden nach dem Austritt aus der Pumpe beibehielt. Diese Phosphorescenz kann davon herrühren, dafs entweder die ozonisirten Gasblasen sich bei der Berührung mit Wasser unter Entwicklung von Licht dissociiren, oder das Ozon mit dem Wasser eine sehr unbeständige phosphorescirende Verbindung bildet oder gewisse organische Stoffe des Wassers unter Lichtentwicklung stark oxydirt werden. Verfasser untersuchte zum Studium dieser Hypothesen die Einwirkung des Ozons auf verschiedene Körper, theils in reinem Zustande, theils in wässriger Lösung bei verschiedenem Druck in einem Glascylinder von 50 cm Länge und 5 cm Durchmesser, der an beiden Enden durch einen Hahn verschlossen war. Der zu den Versuchen dienende ozonisirte Sauerstoff enthielt 40 bis 50 mg Ozon im Liter. Die Versuche wurden in einem Dunkelzimmer ausgeführt und die Substanzen in dem Cylinder mit der ozonisirten Luft geschüttelt. Beim Schütteln von 100 ccm gewöhnlichen Wassers mit dem ozonisirten Sauerstoff unter normalem Druck phosphorescirte das Wasser einige Secunden, beim Wiederholen des Schüttelns läfst sich die Erscheinung jedoch viel schwächer fünf- bis sechsmal wiederholen. Dann entsteht bei weiterem Schütteln keine Phosphorescenz mehr, obwohl noch Ozon in dem Cylinder vorhanden ist. Die Erscheinung kann aber wieder in der früheren Weise erzeugt werden, wenn man das Wasser im Cylinder durch neues Wasser ersetzt. Bei Druckvermehrung oder -verminderung ist die Erscheinung dieselbe. Die Phosphorescenz ist bei Alkohol und Benzol viel schwächer, dagegen bei Milch und namentlich bei Urin weit stärker als bei gewöhnlichem Wasser. Thiophen entwickelt bei der Berührung mit dem Ozon leuchtende Dämpfe. Sorgfältig gereinigtes Wasser giebt die Erscheinung nicht. Diese Phosphorescenzerscheinungen bei der Berührung von

---

[1]) Compt. rend. **123**, 1005—1007.

Ozon mit Wasser sind daher durch die Gegenwart organischer Substanzen bedingt.

C. Engler und W. Wild. Mittheilungen über Ozon [1]. — C. Engler und O. Nasse [2]) haben vor langer Zeit bereits darauf hingewiesen, dafs das Antozon keine besondere Sauerstoffmodification, sondern dampfförmiges Wasserstoffsuperoxyd sei, welches beim Zerstören des Ozons entsteht, während v. Helmholtz und Richarz [3]) bei ihrer Ansicht blieben, dafs das Antozon eine besondere activirte Sauerstoffmodification sei. Verfasser haben in der vorliegenden Arbeit ihre frühere Ansicht, dafs der nebelbildende Stoff Wasserstoffoxyd sei, nicht in der Allgemeinheit bestätigt gefunden. Sie fanden, dafs sich die Nebel von den gewöhnlichen Condensationsnebeln wesentlich dadurch unterscheiden, dafs sie durch gründliches Waschen weder mit Säure noch mit Alkali absorbirt werden. Die Nebel können durch Wasser entziehende Mittel zum Verschwinden gebracht werden, entstehen aber bei folgender Berührung mit Wasser aufs Neue. Verfasser fanden, dafs die Nebel durch bestimmte chemische Verbindungen von meist festem Aggregatzustande hervorgebracht werden, die jedesmal ein Oxydations- bezw. Zersetzungsproduct des Desozonisators sind. Dieselben sind theils schon für sich als Nebel sichtbar, theils befinden sie sich in so feiner Vertheilung, dafs sie für das Auge ebensowenig sichtbar sind, wie der Staub der Luft, aber hervortreten, wenn sie in Folge ihrer hygroskopischen Eigenschaften sich mit Wasserdampf unter Nebelbildung condensiren. Diese nebelbildenden Verbindungen sind je nach der Natur des Desozonisators sehr verschieden, theils neutrale, theils saure oder auch basische Körper. Es treten vor Allem dann Nebel auf, wenn die Desozonisationsflüssigkeit einen gasförmigen oder bei gewöhnlicher Temperatur verdampfenden Körper enthält, der durch Ozon zu einem festen Körper oxydirt wird, z. B. 1. bei allen freies Jod enthaltenden Flüssigkeiten oder solchen, bei denen durch Ozon Jod abgeschieden werden kann; durch Oxydation des Jods entsteht Jodsäure; 2. bei schwefliger Säure entsteht Schwefelsäure; 3. bei ammoniakhaltigen Flüssigkeiten Ammoniumnitrat; 4. bei Schwefelwasserstoff abgebenden Lösungen Schwefel und Oxydationsproducte desselben. Man hat sich also die Entstehung der Nebel wie folgt vorzustellen: In die ozonhaltigen Sauerstoffblasen diffundirt von der eine flüchtige, oxydable Substanz enthaltenden

[1]) Ber. **29**, 1929—1940. — [2]) Ann. Chem. **154**, 215. — [3]) Ann. Phys. 1890, S. 198.

Lösung etwas von derselben und wird im Inneren der ozonhaltigen Sauerstoffblase zu einem festen Körper oxydirt, und da in Folge ihrer Trägheit nur die an der Peripherie befindlichen Theilchen des festen Körpers in Berührung mit der Flüssigkeit kommen, treten die in der Mitte befindlichen Theilchen mit der Gasblase aus der Flüssigkeit aus, während die von der ersten Flüssigkeit abgegebenen Gase (Ammoniak, schweflige Säure) in Folge der Bewegungsgeschwindigkeit der einzelnen Gasmoleküle absorbirt werden. Ebenso verhalten sich auch die Nebel von Chlorammonium und Phosphorsäureanhydrid, die ebenfalls unabsorbirt mehrere Waschvorlagen passiren können. Die Erscheinung, dafs bei der Desozonisirung mit Jodkalium die Nebel erst bei der Berührung mit Wasserdampf sichtbar werden, durch wasserentziehende Mittel verschwinden und durch Wasserdampf wieder sichtbar werden, erklärt sich dadurch sehr einfach, dafs zunächst nur ein Theil des fein vertheilten, unsichtbaren Jodpentoxyds mit dem über einer Flüssigkeit befindlichen Wasserdampf Nebel bildet. Dieser wird beim Durchgang durch eine Flüssigkeit absorbirt und während, wenn diese Flüssigkeit Wasser abgiebt, sich aus dem bisher unabsorbirt durchgegangenen wasserfreien Jodpentoxyd neue Nebel bilden, geschieht dies nicht, wenn die Flüssigkeit keinen Wasserdampf abgiebt. Ein fernerer Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung ist die, dafs, wenn man der in Luft suspendirten Jodsäure Wasserdampf in gröfserer Menge zuführt, so dafs alle Jodpentoxydtheilchen sich mit Wasser sättigen können, über einer folgenden Wasservorlage keine neuen Nebel mehr entstehen. Wird die Desozonisirung des ozonhaltigen Gasstromes ohne Anwendung einer oxydablen organischen Substanz nur durch Erhitzen vorgenommen, so treten beim Berühren des Gases mit Wasser keine Nebel auf und aus Jodkalium wird kein Jod mehr ausgeschieden. Wird das mit Jodkalium desozonisirte Gas durch eine Schicht Glaswolle filtrirt, so bildet das filtrirte Gas keine Nebel mehr, da hierdurch die suspendirten festen Körper zurückgehalten werden, ebenso verhält sich Luft nach dem Filtriren durch Glaswolle bezüglich der Nebelbildung. Verfasser schildern dann ausführlich ihre Versuchsanordnung und weisen namentlich nach, dafs Wasserstoffsuperoxyd bei *ihren* Versuchen nicht die Ursache der Nebelbildung sein konnte. Sie wiesen die Abwesenheit desselben durch eine Eisenchlorid-Ferricyankaliumlösung nach, die durch die geringsten Spuren Wasserstoffsuperoxyd ihre rothe Farbe in Grün verwandelt, bezw. nach kurzem Stehen Berlinerblau abscheidet. Nach mehrstündigem Durchleiten des

nebelbildenden Gases zeigte das Reagens keine Veränderung, während Jodkaliumstärkelösung, welche das Gas darauf passirte, intensiv gebläut wurde. Dafs die nebelbildende Substanz nicht Ueberjodsäure, sondern Jodsäure ist, folgt daraus, dafs sie in Silbernitratlösung einen weifsen und nicht einen braunen Niederschlag hervorruft, wie die Ueberjodsäure. Ebenso wie Jodkalium erzeugen alle jodhaltigen Flüssigkeiten, wie auch vollkommen trockenes Jod beim Desozonisiren Nebel. Wasserstoffsuperoxyd giebt nach dem Verdampfen im Vacuum bei der Berührung mit wasserdampfhaltiger Luft ähnliche Nebel, die aber in einer zweiten Vorlage vollkommen absorbirt wurden. Wasserstoffsuperoxyd findet sich auch in den aus Schwefelsäure bestehenden Nebeln, die sich bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Baryumsuperoxyd bilden. Die bei den anderen Desozonisatoren entstehenden Nebelbildner sind oben schon gekennzeichnet. Die schwachen Nebel, die bei der Einwirkung von Ozon auf blank gefeiltes, feuchtes Blei, Zink und Aluminium entstehen, dürften aus den Oxyden dieser Metalle bestehen.

Georg Kassner und Gebr. Schultz in Münster i. W. Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff, bezw. von Sauerstoff und Kohlensäure aus Calciumplumbat (D. R.-P. 85020 vom 15. April 1894)[1]. — Es wird ein zur Herstellung von Sauerstoff aus Calciumplumbat geeigneter Apparat beschrieben.

Colin C. Frye. Ueber die Natur einer bei der Destillation wässriger Lösungen von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure im Vacuum entstehenden oxydirenden Substanz[2]. — Destillirt man Lösungen von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure im Vacuum, so erhält man ein Destillat, welches Jod aus Jodkaliumlösung entbindet. Die Lösungen müssen mindestens einen Gehalt von 22 Proc. an beiden Bestandtheilen enthalten. Ueberspritzen von Flüssigkeit bei der Destillation wurde sorgfältig verhindert. Das Destillat verliert nach 15 Minuten seine Fähigkeit, Jod zu entbinden. Dafs kein Wasserstoffsuperoxyd im Destillat vorhanden war, wurde durch das Ausbleiben der Chromsäurereaction bewiesen. Wäre Ueberschwefelsäure das oxydirende Agens, so müfste bei seiner Zersetzung Schwefelsäure auftreten; es fanden sich aber nur 0,001 g Baryumsulfat nach Zusatz von Chlorbaryum, während nach der Oxydationswirkung der Lösung 0,39 g Baryumsulfat zu erwarten gewesen wären. Uebermangansäure destillirt nicht über, da sonst beim Leiten der Dämpfe durch ein rothglühendes Rohr

[1]) Patentbl. 17, 138. — [2]) Chem. News 73, 122.

eine Manganverbindung sich hätte ausscheiden müssen, was nicht geschah. Leitete man die Dämpfe durch ein warmes mit Mangandioxyd beschicktes Rohr, so entband es kein Jod. Liefs man das Mangandioxydrohr weg, so entbanden die Dämpfe Jod und oxydirten auch Quecksilber. Daraus geht hervor, dafs das oxydirende Agens *Ozon* sein mufs, wobei nur die ziemlich beträchtliche Löslichkeit des Gases in Wasser dem Verfasser auffällig erscheint.

Die Halogene.

W. Donald[1]). Darstellung von Chlor. — Ein Gemenge von Alkalichlorid und Mangansuperoxyd wird mit verdünnter Salpetersäure zur Gewinnung von *Chlor*gas erhitzt. Der Rückstand wird zur Trockne verdampft und, mit Mangansuperoxyd gemengt, geröstet, die sich entwickelnden nitrosen Dämpfe regenerirt man zu Salpetersäure. Der Röstrückstand wird in Wasser gelöst und durch die Lösung Luft geblasen; endlich wird das wiedergewonnene Mangansuperoxyd von der gebildeten Aetzalkalilauge durch Filtration getrennt.

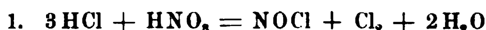
Nicod. Caro. Revue d'ensemble des procédés proposés pour la préparation du chlore et de l'acide chlorhydrique independamment de la soude Leblanc[2]). — Die vorliegende Arbeit ist eine Uebersetzung der im Jahre 1893 erschienenen Arbeit von Caro[3]), die noch durch die neueren Arbeiten bis zum 1. Januar 1896 ergänzt ist und in der die für die rein localen Verhältnisse von Stafsfurt wichtigen Angaben fortgelassen sind. Sie enthält eine übersichtliche Zusammenstellung der Vorschläge und Patente für die Herstellung von Chlor und Salzsäure in fünf verschiedenen Gruppen, je nach Art des Industriezweiges, dem sie angehören.

Préparation du chlore par l'action de l'acide nitrique sur l'acide chlorhydrique; procédé Alsberge[4]). — Das Verfahren von Alsberge scheint einen Fortschritt in der technischen Gewinnung von Chlor durch Behandeln von Salzsäure mit Salpetersäure zu bedeuten, nach welchem Verfahren man, wie Lunge und Pellet gezeigt haben, 95 bis 97 Proc. freies Chlor erhalten kann.

Die Anordnung von Alsberge hat eine Aehnlichkeit mit der Davis'schen, nicht nur durch die Anwendung von Reactionsthürmen, sondern auch in der Wiedergewinnung der Salpeter-

[1]) Ber. 29, Ref. 1018, Am. P. 570624 vom 3. Nov. 1896. — [2]) Monit. scientif. [4] 10, 485—497 etc. — [3]) Bei Robert Oppenheim, Berlin. — [4]) Monit. scientif. [4] 10, I, 355—358.

säure. Das Verfahren zerfällt in zwei Phasen: 1. in die Herstellung des Chlors nach obigem Princip, und 2. in die Regeneration der Salpetersäure. Die erste Phase beruht auf den beiden Reactionen:



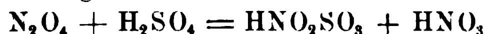
1. $3\,HCl + HNO_3 = NOCl + Cl_2 + 2\,H_2O$



2. $NOCl + Cl_2 + H_2SO_4 = NO_2HSO_3 + HCl + Cl_2$.

Die Umsetzungen gehen in Etagenthürmen vor sich, deren Einrichtung eingehend beschrieben wird. In dem ersten Thurme spielt sich die Reaction ab durch Einwirkung von Salpetersäure auf gasförmige Salzsäure. Der zweite Thurm dient zum Trocknen der aus dem ersten kommenden Gase, während im dritten Thurme die Zersetzung des Nitrosylchlorids durch concentrirte Schwefelsäure entsprechend Gleichung 2. stattfindet. — Zur Wiedergewinnung der Salpetersäure aus der nitrosen Schwefelsäure entfernt man zunächst die in derselben vorhandenen kleinen Salzsäuremengen durch Hinzufügen einer entsprechenden Menge Salpetersäure und nimmt darauf die Denitrification in den gewöhnlichen Apparaten vor und gewinnt weiterhin durch Zuführen von Luft und Wasser in einem auf 45 bis 65° C. gehaltenen Thurme zwei Drittel des vorhandenen Stickstoffs als Salpetersäure wieder, während das beim Zufügen von Wasser in Stickoxyd übergehende eine Drittel Stickstoff unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft zu Untersalpetersäure oxydirt wird und dann wieder nach Zufuhr von Wasser zu zwei Dritteln Salpetersäure liefert u. s. w.

Bei der Wiedergewinnung der Salpetersäure kann man sich auch statt des Hinzufügens von Wasser zur Untersalpetersäure der concentrirten Schwefelsäure bedienen, hierdurch erhält man nach der Gleichung:



$$N_2O_4 + H_2SO_4 = HNO_2SO_3 + HNO_3$$

die Hälfte des Stickstoffs als Salpetersäure. Die dabei entstehende nitrose Schwefelsäure, welche nicht mit Nitroverbindungen gesättigt ist, kann bei der Gewinnung des Chlors nach obigem Verfahren zur Oxydation der Salzsäure und zur Zersetzung des Nitrosylchlorids dienen, welches bei der Oxydation der Salzsäure entsteht.

J. Rascher und J. Brook, Liverpool. Neuerungen in der Herstellung von Chlor aus Kochsalz, Salpeter und Schwefelsäure, E. P. 7287 vom 9. April 1895 [1]). — Zu einem Gemenge von 3 Mol. Natriumchlorid und 1 Mol. Natriumnitrat wird ein Ueberschufs von heifser Schwefelsäure hinzugefügt. Die entwickelten

[1]) Chem. Industr. 19, 555.

Gase: Chlor, Nitrosylchlorid und Chlorwasserstoff werden zunächst durch starke Schwefelsäure geleitet und das dann noch entweichende Chlor und der Chlorwasserstoff durch Wasser getrennt, worauf das so gereinigte Chlor zur Verwendung abgeführt wird. Die nitrose Schwefelsäure wird mit Kochsalz behandelt und das entweichende Gemisch von Nitrosylchlorid und Chlorwasserstoff nach Zuleitung von Wasserstoff oder Wassergas auf platinirten Asbest in eine mit indifferentem Gase gefüllte, erhitzte Röhre geleitet. Es entsteht dadurch Ammoniak bezw. Ammoniumchlorid, das sich in einer auf 100° C. gehaltenen Kammer ausscheidet, während die entweichende feuchte Chlorwasserstoffsäure in einem Coaksthurm condensirt werden und statt Natriumchlorid in den Procefs zurückkehren kann.

Verein chemischer Fabriken in Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Chlor (D. R.-P. 86976 vom 12. Febr. 1895. Zusatz zu P. 78348 vom 1. Febr. 1894)[1]. — Sind bei Durchführung des im Hauptpatente beschriebenen Verfahrens die Apparate neben einander angeordnet, so wird jedem Apparate für die Umsetzung zwischen Salzsäure und Salpetersäure nur so viel Mischsäure zugetheilt, als in demselben sich mit Salzsäuregas umsetzen kann, also jedem nachfolgenden Apparate je ein Drittel von derjenigen Menge Mischsäure, die der vorhergehende Apparat erhalten hatte, so dafs bei drei Apparaten der erste 69 Proc., der zweite 23 Proc., der dritte 7 Proc. der gesammten Mischsäure erhält. Ferner kann zum Zweck der Entfernung der nitrosen Verbindungen aus der aus den Apparaten abfliefsenden Mischsäure letzterer Salzsäure in flüssiger Form zugesetzt und das erhaltene Gemisch dann erhitzt werden. Die aus den Waschapparaten (für das nitrose Gase enthaltende Chlor) ablaufende nitrose Schwefelsäure wird zur Fernhaltung bezw. Entfernung des Chlors (bis 0,4 Proc. in Form von HCl und $NOCl$) aus der Regenerationssäule für Salpetersäure vor ihrer Denitrirung in einem besonderen Gefäfse erhitzt, die hierbei entwickelten Gase werden den genannten Waschapparaten wieder zugeführt und die Regenerationssäule für Salpetersäure wird in etwa zwei Drittel ihrer Höhe getheilt, an welcher Stelle so viel chlorhaltige Salpetersäure abgezogen wird, als der in der erhitzt gewesenen Nitrose noch verbliebenen Chlormenge entspricht.

P. R. Krause[2]. Herstellung von Chlor (D. R.-P. 88281). — Die Herstellung von Chlor geschieht mit Hülfe von überhitztem

[1]) Ber. 29, Ref. 604—605. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 664.

Wasserdampf und 125 bis 130° heifser Schwefelsäure. Durch die heifse Schwefelsäure wird die wässrige Salpetersäure vergast, welche nun auf die gasförmige Salzsäure derart einwirkt, dafs Chlor, chlornitrose Gase und Wasserdampf entstehen; letzterer wird von der Schwefelsäure absorbirt. Es wird vorausgesetzt, dafs die Menge des einströmenden Salzsäuregases bekannt ist, damit die nach der Formel



$$6\,HCl + 2\,HNO_3 = 4\,Cl + 2\,NOCl + 4\,H_2O$$

äquivalente einzuführende Menge Salpetersäure bestimmt werden kann. Das specifische Gewicht der Schwefelsäure darf nicht unter 1,45 bis 1,50 sinken. Schliefslich wird die Einrichtung des Apparates beschrieben.

Herbert Mac Leod. Liberation of chlorine during the Heating of a mixture of potassic chlorate and manganic peroxide (zweite Mittheilung)[1]. — Verfasser hat früher (1889)[2]) gezeigt, dafs bei der Darstellung von Sauerstoff aus Kaliumchlorat und Mangansuperoxyd eine geringe Menge Chlor entweicht, indem er das Verhalten des Gases gegen Kaliumjodidlösung beobachtete. O. Brunk[3]) hat die dabei beobachtete Ausscheidung von Jod auf einen Ozongehalt zurückgeführt. Verfasser hat dann[4]) die Gegenwart von Chlor durch Einleiten des Gases in ammoniakalische Silberlösung und Ansäuern derselben nachgewiesen, während der Rückstand, in Wasser gelöst, alkalisch reagirte. Diese Chlorreaction hat Brunk[5]) auf mitgerissenes Chlorkalium zurückgeführt, wobei er darauf hinwies, dafs das feinst vertheilte Salz nicht durch Durchleiten desselben durch ein Rohr mit Asbest und ein mit Glasperlen gefülltes U-Rohr zurückgehalten werde. Verfasser suchte daher bei der vorliegenden Arbeit das Gas durch Stehenlassen in einem Behälter von etwa mitgerissenem Salz zu befreien. Das aus Kaliumchlorat und Braunstein beim Erhitzen durch Quecksilberdampf entwickelte Gas wurde in einem luftdicht verschlossenen, evacuirten Kolben von 610 ccm Inhalt gesammelt. Zwischen Entwicklungsgefäfs und Kolben war ein U-Rohr mit Glasperlen und ein Quecksilbermanometer angebracht. Das entwickelte Gas wurde durch sorgfältiges öfteres Oeffnen des Absperrungshahnes zwischen Entwicklungsgefäfs und Kolben in letzteres gesaugt und der Druck in dem Entwicklungsgefäfse normal gehalten. Dann wurde durch Einlassen von Luft in das letztere der Druck in dem Kolben

---

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1015—1021. — [2]) Daselbst 55, 184. — [3]) Ber. 26, 1790. — [4]) Chem. Soc. J. 65, 202. — [5]) Zeitschr. anorgan. Chem. 10, 222.

auf atmosphärischen zurückgeführt. Verfasser fand die Behauptung von **Brunk** bestätigt, daſs das Gas fein vertheiltes Material suspendirt enthielt.

Nachdem der Gaskolben eine Woche der Ruhe überlassen war, wurde das Gas durch eine Luftpumpe langsam durch ammoniakalische Silberlösung geleitet. Nach dem Ansäuern wurden in derselben 0,000544 g Chlor oder 0,035 Proc. der angewandten 1,5365 g Chlorat ermittelt.

Bei zwei weiteren Versuchen wurde Kaliumchlorat, welches durch häufiges Umkrystallisiren zuletzt in Platingefäſsen gewonnen war, aber doch noch eine schwach alkalische Reaction zeigte, verwendet. Der Rückstand im Entwicklungsgefäſse zeigte jetzt eine stärkere alkalische Reaction, als die gleiche Menge Chlorat vor dem Erhitzen zeigt. Dieses Mehr entsprach 0,028 Proc. bezw. 0,0286 Proc. Chlor berechnet auf angewandtes Chlorat. Nach drei bezw. zwei Tagen wurde das Gas durch zwei U-Röhren mit Natriumcarbonat und darauf durch zwei solche mit Jodkalium geleitet. Die nach dem Ansäuern der Natriumcarbonatlösung gefällte Chlormenge entsprach 0,0644 Proc. und 0,063 Proc. Chlor berechnet auf angewandtes Chlorat. Dagegen wurde die Jodkaliumlösung nicht gefärbt, ein Beweis dafür, daſs kein Ozon in dem Gase vorhanden war.

Auch bei einem vierten Versuche, bei dem Gas sofort durch obige Lösungen geleitet wurde, konnte kein Ozon ermittelt werden; die Menge des ermittelten Chlors betrug 0,0568 Proc. berechnet auf angewandtes Chlorat, also nicht mehr als sonst nach einigen Tagen ermittelt wurde. Beim Durchleiten von Ozon durch Absorptionsröhren mit Natriumcarbonat- und Jodkaliumlösung überzeugte sich Verfasser, daſs Ozon nicht von Natriumcarbonatlösung zurückgehalten wird. Bei einem weiteren Versuche wurde das Gas nach drei Tagen zuerst durch Jodkaliumlösung und dann durch Natriumcarbonatlösung geleitet. Hierbei entsprach die Menge des ausgeschiedenen Jods, welches mit Thiosulfat titrirt wurde, 0,0628 Proc. Chlor, während die Natriumcarbonatlösung nur Spuren von Chlor enthielt, die aus den Reagentien herrührten. Unabhängig von diesen Versuchen fand Verfasser, daſs beim Waschen von im Groſsen dargestelltem Sauerstoff, in der Waschflasche mit Natronlauge, in die etwas Mangansuperoxyd übergerissen wird, sich Permanganat bildet, was nur durch Chlor, nicht aber durch ozonisirten Sauerstoff bewirkt wird.

Nach diesen Versuchen ist es zweifellos, daſs sich Chlor bei der gewöhnlichen Herstellungsweise des Sauerstoffs entwickelt,

aber kein Ozon. Was die Ursache der Chlorentwicklung ist, erscheint zweifelhaft. Vielleicht ist es eine secundäre Reaction von Kaliumchlorid auf Mangansuperoxyd. Wenngleich beim Erhitzen eines Gemenges von diesen Verbindungen bis zum Siedepunkte des Quecksilbers auch keine Chlorentwicklung eintritt, so ist es doch möglich, dafs bei heftiger Reaction des Kaliumchlorats und Mangansuperoxyds die Temperatur eine höhere ist und dann die Chlorentwicklung erfolgt.

Der Rückstand von der Sauerstoffdarstellung entwickelt mit Wasser Sauerstoff; über diese Erscheinung will Verfasser noch Versuche anstellen.

E. Klimenko und W. Rudnizky. Ueber den Einflufs der Salzsäure und der Metallchloride auf die photochemische Zersetzung des Chlorwassers [1]). — Setzt man Chlorwasser dem Sonnenlichte aus, so geht das Chlor nach einiger Zeit vollständig in Salzsäure über. Wenn aber dem Chlorwasser Salzsäure oder Metallchloride zugesetzt werden, ist die Zersetzung eine unvollständige. In vergleichenden Versuchen wurden gleiche Volumen Chlorwasser und Lösungen der Salze oder der Säure, die ein Grammmolekül im Liter enthielten, mit einander gemischt und dem Sonnenlicht in zugeschmolzenen Röhren ausgesetzt. Betrug der ursprüngliche Chlorgehalt 0,1660 g, so enthielt die Salzsäure enthaltende Röhre nach einer Belichtung, bei welcher aus reinem Chlorwasser das freie Chlor vollständig verschwunden war, noch 0,15127 g Chlor. In Röhren, welche Chloride enthielten, war der Chlorgehalt bedeutend gesunken. Setzt man den Gehalt an freiem Chlor nach der Belichtung einer Salzsäure enthaltenden Röhre = 1, so ist nach gleich langer Belichtung der Chlorgehalt in den übrigen Röhren der folgende:

Die Röhren enthalten			HCl	$LiCl$	$NaCl$	KCl
Gehalt an freiem Chlor			1	0,3079	0,1732	0,0900
Die Röhren enthalten	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$ZnCl_2$	$CdCl_2$
Gehalt an freiem Chlor	0,5301	0,3901	0,3022	0,2846	0,2004	0,0424.

Die Metallchloride der zweiten Gruppe üben einen stärkeren Schutz gegen die Zersetzung aus, als die Glieder der ersten Gruppe. In jeder Gruppe nimmt der schützende Einflufs mit steigendem Atomgewicht des Metalles zu. (Die naheliegende Deutung der Resultate auf Grund der Dissociationstheorie ist von den Verfassern anscheinend nicht in Betracht gezogen worden.)

---

[1]) Ref. Ann. Phys. Beibl. 20, 41—42; nach Ann. d. neuruss. naturf. Ges. 18, 220—232. Vergl. auch Ber. 28, 2558—2564.

E. Klimenko. Ueber die Reaction, welche bei photochemischer Zersetzung des Chlorwassers in der Anwesenheit der Salzsäure und der Metallchloride vor sich geht [1]. — Zur Deutung der in vorstehender Arbeit beschriebenen Versuchsergebnisse nimmt der Verfasser an, dafs die Zersetzung des Chlorwassers im Lichte nach der Gleichung erfolgt:



$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO.$$

Die unterchlorige Säure bildet dann Chlorsäure und Salzsäure nach der Gleichung



$$3HClO = 2HCl + HClO_3.$$

Ist aber Salzsäure im Ueberschufs vorhanden, so wird die unterchlorige Säure unter Bildung von freiem Chlor zersetzt:



$$HClO + HCl = Cl_2 + H_2O.$$

Sind Chloride zugegen, so werden diese durch die nach der zweiten Gleichung entstandene Chlorsäure unter Entbindung von Salzsäure zersetzt und die frei gewordene Salzsäure zersetzt einen Theil der unterchlorigen Säure nach der vierten Gleichung unter Regenerirung von freiem Chlor.

Georg Friese. Darstellung arsenfreier Salzsäure [2]. — Die Darstellung vollkommen arsenfreier Salzsäure aus Kochsalz und roher Schwefelsäure von der üblichen Concentration gelingt leicht, wenn man das entwickelte Salzsäuregas vor dem Einleiten in die Absorptionsgefäfse genügend mit kochendem Wasser bezw. Wasserdampf wäscht und in Berührung läfst; hierbei wird das aus der Salzsäure und dem in der Schwefelsäure enthaltenen Arsen gebildete und verflüchtigte Chlorarsen durch das heifse Wasser leicht zu arseniger Säure und Salzsäure umgesetzt, von denen erstere weder mit Wasser noch Salzsäuredämpfen flüchtig ist. Durch Kochenderhalten des Waschwassers ist eine Anreicherung desselben mit Salzsäure zu vermeiden, und das Waschwasser zeitweilig zu ergänzen bezw. zu erneuern, weil anderenfalls in der wässrigen Lösung von arseniger Säure beim Sättigen mit Salzsäure von einer bestimmten Concentration an eine Rückbildung von Chlorarten beginnt.

Ob die Darstellung im Grofsbetriebe ebenso glatt und vollkommen möglich ist, läfst Verfasser dahingestellt.

C. Höpfner in Berlin. Herstellung von Lösungen der Chloride von Schwermetallen aus gerösteten Erzen mittelst schwef-

---

[1] Ann. Phys. Beibl. 20, 41; nach Ann. d. neuruss. naturf. Ges. 18, 220—232. Vergl. auch Ber. 28, 2558—2564. — [2] Chem. Industr. 19, 487.

liger Säure (D. R.-P. 87398 vom 5. April 1895, Cl. 12)[1]. — Zinkhaltige Erze werden in bekannter Weise zunächst in Oxyde und hierauf in Sulfite übergeführt. Durch Behandlung des letzteren mit Chlorcalcium erhält man dann schwer lösliches Calciumsulfit und andererseits Chlorzink in Lösung. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man schweflige Säure, Zinkoxyd, Chlorcalcium und Wasser in einem geeigneten Gefäfse auf einander einwirken läfst. Chlorzink findet Verwerthung durch elektrolytische Scheidung in Zink und Chlor, das Calciumsulfit wird in der Papierfabrikation gebraucht.

Euthyme und Boris Klimenko. Ueber die Reaction der unterchlorigen Säure mit Chlorkobalt und Chlormangan[2]. — Läfst man unterchlorige Säure auf eine Lösung von Chlorkobalt oder von Chlormangan einwirken, so entwickelt sich neben dem Sauerstoff immer eine gewisse Menge Chlor, während sich Kobaltsesquioxyd resp. Mangandioxyd ausscheidet. Die Mengen des Sesquioxyds resp. Dioxyds und des Chlors sind unter gleichen Versuchsbedingungen immer die gleichen. Vermehrt man die unterchlorige Säure bei gleichbleibendem Gehalt an Chlorkobalt, so nimmt die Bildung des Kobaltsesquioxyds, Co_2O_3, nur wenig zu. Dagegen steigt die Menge des Kobaltsesquioxyds sehr beträchtlich, wenn bei gleichbleibendem Gehalt an unterchloriger Säure die Menge des Kobaltchlorids vermehrt wird. Das Umgekehrte findet beim Mangan statt. Hier bewirkt eine Vermehrung des Manganchlorids nur eine geringe Vermehrung des ausgeschiedenen Mangandioxyds, während eine Vermehrung des Manganchlorids die Ausscheidung des Mangandioxyds beträchtlich steigert.

K. Kellner. Neuerungen in der Erzeugung von Bleichflüssigkeit durch Elektrolyse von Kochsalzlösungen[3]. — Zur Elektrolyse von 10 proc. Kochsalzlösung bedient man sich sogenannter Spitzenelektroden. Dieselben bestehen aus Hartgummiplatten, in welche eine gröfsere Anzahl von kleinen Platinstiften bürstenförmig eingesetzt sind; es wird hierdurch ermöglicht, Anoden aus Platin zu verwenden, ohne zu grofser Mengen des Metalles zu bedürfen. Es werden mehrere Elektrodenpaare hinter einander geschaltet, wodurch man jede gerade vorhandene Stromspannung ausnützen kann, indem man so viel Elektrodenpaare hinter einander schaltet, dafs auf jedes Paar 5 Volt kommen. Die elektrolysirte

---

[1]) Ber. 29, Ref. 705. — [2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 27 [1], 189 u. Ber. 29, 478—481. — [3]) Ref. Deutsche Chemikerzeit. 11, 100—101; nach Leipziger Monatsschr. f. Textilindustrie.

Lösung läfst man durch das Bad circuliren und kühlt sie, nachdem sie die Reihe der Elektroden passirt hat, ab, um die schädlichen Wirkungen der durch den Strom und die Nebenreactionen bewirkten Temperaturerhöhung zu verhüten. Man wiederholt die Circulation so oft, bis die Flüssigkeit 1 Proc. actives Chlor enthält, wobei sie einen Gehalt von 2,1 Proc. Natriumhypochlorit, 0,6 Proc. Natriumchlorat und 7,9 Proc. Chlornatrium besitzt. Diese Lösung wird sofort verwendet. Die Vortheile derselben vor der Chlorkalklösung bestehen darin, dafs das Auswaschen erleichtert und das Säuern der Gewebe vermieden wird, dafs die Bleiche besser von statten geht und dafs die Wiederstandsfähigkeit der Gewebe nicht verringert wird. Pflanzenfarben und Farben der Rosanilingruppe lassen sich leicht, Anilinschwarz und Indigo schwieriger entfernen. Die Kosten des Verfahrens sollen geringer sein als die der Chlorkalkbleiche.

Häussermann. Die Herstellung von Bleichflüssigkeiten [1]. — Verfasser bespricht die zur Herstellung von Bleichflüssigkeiten durch Elektrolyse von Kochsalz brauchbaren Apparate und weist am Schlusse darauf hin, dafs die Kenntnifs des Verlaufes einer elektrolytischen Reaction nicht ohne Weiteres befähigt, eine technisch brauchbare Arbeitsweise zu begründen.

H. B. Dixon und J. A. Harker. On the Detonation of Chlorine Peroxide [2]. — Berthelot fand, dafs gewisse endothermische Gase, wie Acetylen, Cyan, Stickstoffoxyd, durch Explosion einer kleinen Menge von Knallquecksilber in Folge der plötzlichen Erschütterung der umgebenden Gase mit zersetzt werden können unter Entwicklung von Wärme und dafs diese Zersetzung vor sich gehe mit der der Explosionswelle eigenen Heftigkeit und Schnelligkeit. Thorpe schlofs sich dieser Ansicht an. Verfasser machten im Jahre 1891 Versuche mit Acetylen und Schwefelkohlenstoff. In keinem Falle konnten sie in der mit dem Gase gefüllten Röhre eine wirkliche Explosionswelle erzeugen. Beim Acetylen setzte sich die Explosion nur 15 cm, beim Schwefelkohlenstoff 2 bis $2^1/_2$ m in die Röhre hinein fort. Aehnliche Beobachtungen machte Maquenne [3] bei Stickstoffoxydul und Acetylen. — Bei Chlor und Chlordioxyd haben Verfasser jedoch selbst, wenn sie mit anderen Gasen verdünnt sind, gefunden, dafs die Explosion sich durch eine lange Röhre fortpflanzt. — Mit einem Gemisch von Chlordioxyd und Sauerstoff (und einer Spur

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 39. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 789—792. — [3]) Compt. rend. 1895.

Chlor), welches aus Kaliumchlorat und Schwefelsäure erzeugt wurde, füllten Verfasser eine 9,9 m lange, starke Glasröhre, welche durch an den Enden derselben befindliche Flanschen leicht mit den beiden „Brückenstücken" verbunden werden konnten, die aus stählernen Röhren bestanden, die an der einen Seite Flanschen, an der anderen Hähne hatten, in deren Nähe die Entflammungsdrähte angebracht waren. An beiden Flanschen wurde eine Brücke von mit Paraffin überzogener Silberfolie angebracht, welche mit einem Chronographen verbunden wurde. Beide Brückenstücke waren mit Knallgas gefüllt. Dasselbe wurde in dem einen Brückenstücke durch einen durchgehenden Funken zur Explosion gebracht und die entstandene Explosionswelle setzte sich in das Chlordioxyd in der Glasröhre fort. Der Durchgang der Flamme, die plötzlich die ganze Glasröhre erleuchtete, war so schnell, dafs sie mit dem Auge verfolgt werden konnte. — Verfasser fanden die Explosionsgeschwindigkeit mittelst des Chronographen bei einem Gasgemisch aus 53,5 Proc. ClO_2 und 46,5 Proc. O zu 1065 m pro Secunde und bei einem zweiten aus 64,0 Proc. ClO_2 und 36 Proc. O bestehenden Gemisch zu 1126 m pro Secunde. In letzterem Falle wurde in der Röhre ein Druck von 31 Atmosphären erzeugt. Diese Schnelligkeit der Explosion ist dieselbe wie z. B. die Explosion bei Chlor und Wasserstoffgemischen.

H. Lloyd Snape. Notes on the deplacement of Chlorine in the Chlorides of the Non-Metals and Metalloides by Bromine and Jodine [1]. — R. Brix [2] hat gezeigt, dafs Chlor, Brom und Jod sich gegenseitig ersetzen in manchen organischen Verbindungen, wenn letztere mit Metallchloriden, Bromiden und Jodiden erhitzt werden. Die Absicht des Verfassers war, zu bestimmen, ob die Chloride von Nichtmetallen nicht eine ähnliche Zersetzung erleiden, wenn man sie erhitzt mit Kaliumbromid bezw. Jodid. Es werden dann einige frühere in ähnlicher Richtung angestellte Untersuchungen anderer Forscher angeführt. — Bei der Leichtigkeit, mit welcher die meisten Haloide von Nichtmetallen durch Wasser zersetzt werden, war es nothwendig, mit absolut trocknem Material bei Luftabschlufs zu arbeiten. Es wurden deshalb die Versuche in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt. Dieselben wurden in einem gläsernen Paraffinbade erhitzt. Es wurde stets ein Ueberschufs von dem Metallsalze angewendet. — Verfasser fand, dafs durch Kaliumbromid Schwefelchlorür (S_2Cl_2) und Arsentrichlorid zum Theil in die betreffenden Bromide übergeführt werden,

[1] Chem. News 74, 27—29. — [2] Ann. Chem. 225. 146.

dagegen konnte bei Tetrachlorkohlenstoff und Phosphortrichlorid eine ähnliche Umsetzung nicht erreicht werden. Beim Tetrachlorkohlenstoff bildete sich ähnlich, wie Rauter[1]) beim Siliciumchlorid fand, Kohlenstoff und Brom. Phosphortrichlorid blieb unverändert. — Beim Ueberleiten von Antimontrichloriddämpfen über eine lange Schicht stark erhitzten Kaliumbromids wurde der gröfste Theil des Antimonchlorids in Antimontribromid umgewandelt. — Durch Kaliumjodid wurden in ähnlicher Weise Phosphortrichlorid, Arsentrichlorid und Antimonchlorid leicht in ihre bezüglichen Jodide umgewandelt. — Tetrachlorkohlenstoff verhielt sich gegen Kaliumjodid ebenso wie dem Kaliumbromid gegenüber; es wurde nur wenig angegriffen unter Abscheidung von Kohlenstoff und Jod. Schwefelchlorür wurde vollständig zersetzt unter Bildung von Schwefel und Jod. — Verfasser wiederholte die Versuche von F. Guthrie[2]) zur Darstellung von Schwefeljodür. — F. Guthrie hat nicht bewiesen, dafs beim Mischen von äquivalenten Mengen von Schwefelchlorür mit Aethyljodid nach der Bildung von Aethylchlorid die natürlich im Rückstande vorhandenen 2 Atome Jod und 2 Atome Schwefel verbunden sind zu Schwefeljodür oder nicht. — Verfasser fand, dafs das Product, welches nach dem Verfahren von F. Guthrie erhalten wird, nur ein Gemisch von Jod und Schwefelkrystallen ist. Es werden dann die einzelnen Versuche ausführlich beschrieben.

F. Blau. Gewinnung von Brom (D. R.-P. 89434)[3]). — Zur Gewinnung von Brom wird das aus der bromhaltigen Flüssigkeit auf beliebige Art frei gemachte Brom bezw. die dasselbe enthaltende Flüssigkeit mit gewissen organischen Stoffen (Terpentinöl, den Kohlenwasserstoffen aus Oelgas oder Phenol), welche mit verdünnten bromhaltigen Lösungen unter Bildung wasserunlöslicher Bromverbindungen reagiren, innig gemischt. — Bei Terpentinöl sind die Reactionen, welche eintreten:

1. $C_{10}H_{16} + Br_2 = C_{10}H_{16}Br_2$
2. $C_{10}H_{16} + Br_2 = C_{10}H_{15}Br + HBr$.

Das gebildete Gemisch von Bromirungsproducten setzt sich aus klaren Flüssigkeiten in Gestalt schwerer öliger Tropfen, aus trüben schäumenden Lösungen als fadenziehende, zähe Masse ab. Die abgezogene Flüssigkeit enthält den nach der zweiten Gleichung gebildeten Bromwasserstoff und kann wieder als Ausgangsmaterial des Processes dienen. Das erhaltene Bromirungsproduct zersetzt

[1]) Ann. Chem. 270, 246. — [2]) Chem. Soc. J. Trans. 14, 57. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 668—669.

sich entweder schon beim Erhitzen für sich allein oder leichter mit Wasser, am vortheilhaftesten jedoch mit Wasser im Druckkessel oder mit überhitztem Wasserdampf; es entsteht hierbei Bromwasserstoff und als Nebenproduct ein wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoff als der zur Bromlauge hinzugefügte; bei Anwendung von Terpentinöl entsteht Cymol ($C_{10}H_{14}$). Soll nicht Bromwasserstoff, sondern ein Bromid gewonnen werden, so setzt man dem zur Zersetzung der Bromirungsproducte dienenden Wasser die betreffende Base zu oder Reductionsproducte, wie Eisen, Zink etc. — Das entstandene Rohcymol schwimmt als Schicht auf der die Bromwasserstoffsäure bezw. das Bromid enthaltenden wässrigen Flüssigkeit, aus der die Bromwasserstoffsäure bezw. die Bromide in bekannter Weise dargestellt werden. Das Rohcymol wird durch Destillation mit oder ohne Wasserdampf und Ausfractioniren gereinigt.

Otto Wickl. Ueber die Krystallisation des Broms in Schwefelkohlenstoff [1]). — Verfasser bestätigt die Angabe von Arctowski, dafs Brom aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff beim Abkühlen auf — 90° auskrystallisirt, und zwar in dunkel carminrothen Krystallen.

R. C. Cowley. A dangerous impurity in Hydrobromic Acid [2]). — Verfasser bekam eine Bromwasserstoffsäure, in der sich Chininsulfat nicht klar lösen wollte. Die Ursache war eine Verunreinigung der Säure durch Baryumsalz. In 1 Liter Säure wurden 0,5251 g [3]) Baryum gefunden. Das Vorhandensein von Baryum in der Bromwasserstoffsäure ist sehr gefährlich bei der Verwendung der Säure.

Raoul Varet. Recherches sur les bromures doubles [4]). — Verfasser hat seine Untersuchungen über die Beziehungen zwischen den Bildungswärmen gelöster Doppelsalze durch das Studium der Doppelbromide fortgesetzt. Die Schlüsse, die er aus seinen Versuchen zieht, die in mehreren Tabellen niedergelegt sind, sind folgende: 1. Die Verbindungen, welche das Mercuribromid bei der Vereinigung mit anderen Metallbromiden bildet, zeigen im gelösten Zustande bei ein und derselben Reihe von Doppelsalzen Bildungswärmen derselben Gröfsenordnung. Die beobachteten Ungleichmäfsigkeiten bei den Doppelverbindungen sind zurückzuführen auf die ungleichmäfsige Wärmeentwicklung beim Auf-

---

[1]) Ref. Chem. Centr. 67, I, 86; nach Z. Oesterr. Apoth., V 49, 794. — [2]) Pharm. Journ. [4] 1896, 385. — [3]) In 1 puits wurden 4,598 grains gefunden. — [4]) Compt. rend. 123, 497—500.

lösen der verschiedenen Verbindungen und ihrer Componenten. Man kann demnach diese Doppelsalze auffassen als Derivate complexer Säuren, wie $Hg_2Br_6H_2$ und $HgBr_4H_2$. 2. Die Doppelsalze, welche bei der Verunreinigung von Kobaltbromid, Manganbromid etc. mit Alkalibromiden entstehen, werden durch die Dialyse dissociirt. Ihre Bildung in Lösung erzeugt nur sehr schwache thermische Effecte.

A. Potilitzin. Ueber die Zersetzung des Kaliumbromats beim Erwärmen [1]). — Die Zersetzung des Kaliumbromats beginnt bei langsamer Temperatursteigerung bei 290 bis 300°. Bei dieser Temperatur findet zunächst eine kaum merkliche Entwicklung von Sauerstoff und Brom oder Bromoxyden statt. Erst nach einiger Zeit wird bei gleichbleibender Temperatur die Gasentwicklung lebhafter. Sie hört aber auf, nachdem 2,3 bis 3 Proc. Gewichtsverlust eingetreten ist. Selbst weitere Temperaturerhöhung bewirkt keine Zersetzung; eine Probe, die bei 300° einen Gewichtsverlust von 3 Proc. erlitten hatte, verlor bei nachfolgender vierstündiger Erwärmung auf 330° kaum $^1/_2$ mg. Erst bei einer Erhitzung auf 365 bis 370° wird die Zersetzung lebhafter; sie geht zunächst langsam vor sich und die Geschwindigkeit der Zersetzung erreicht ein Maximum, wenn der Gewichtsverlust 10 Proc. beträgt, wobei das Salz schmilzt. Wird Kaliumbromat direct auf 370 bis 375° erhitzt, so verliert es in den ersten 10 Minuten 2,35 Proc., in den zweiten 10 Minuten nur 0,57 Proc. und in einem dritten Zeitintervall von 10 Minuten steigt der Gewichtsverlust wieder.

M. T. Lecco. Ueber das Vorkommen von Jod im Wasser [2]). — Verfasser bestimmt das Jod im Wasser, statt nach der üblichen Methode, colorimetrisch, indem er in dem event. eingedampften Wasser das Jod mittelst Schwefelsäure und Nitrit in Freiheit setzt und mit reinem Schwefelkohlenstoff ausschüttelt. So konnte er in Wässern, die nur 0,1 mg Jod im Liter enthielten, das Jod beinahe immer ohne Eindampfen direct nach obiger Methode nachweisen. Bei einigen Kochsalzwässern fand Verfasser nicht die Jodmengen, die gewöhnlich für sie angegeben werden; solche Wässer von Lipick enthielten nur 0,5 mg und die von Hall 30 mg Jod im Liter. Ferner wurde nachgewiesen das Vorkommen von Jod in verschiedenen serbischen Mineralwässern und

---

[1]) Ref. Ber. 29, 77; nach Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1895, 271—277. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 35, 318—322.

auch im Wasser der Belgrader Wasserleitung, dagegen nicht in verunreinigten Wässern von Belgrader Brunnen.

E. Baumann und E. Roos. Ueber das normale Vorkommen des Jods im Thierkörper. II. Mittheilung [1]). Es ist durch die Verfasser der Nachweis erbracht worden, dafs die physiologische Wirksamkeit der Hammelschilddrüsen namentlich auf Kröpfe von der Gegenwart eines jodhaltigen Stoffes, des *Thyrojodins*, herrührt. Dieser Stoff läfst sich durch Wasser oder Glycerin aus der frischen Schilddrüse extrahiren, kann aber, wenn die Eiweifskörper der Schilddrüse durch Magensaftverdauung oder durch Behandlung mit starken Mineralsäuren zersetzt sind, nicht mehr durch Wasser aufgelöst werden. Eine vollständige Extraction der jodhaltigen Verbindungen erfolgt durch 0,75 proc. Kochsalzlösung. Aus dieser Lösung kann das Thyrojodin in Verbindung mit Eiweifskörpern ausgefällt werden, und zwar zum gröfsten Theil in Verbindung mit Albumin als Thyrojodalbumin, zum geringeren Theil als Thyrojodglobulin in Verbindung mit Globulin. Es folgt hieraus, dafs das Thyrojodin nur in sehr geringer Menge frei in der Schilddrüse enthalten ist, sondern hauptsächlich in Form der genannten Eiweifsverbindungen. Das Thyrojodin ist ein braunes, in Wasser unlösliches, in heifsem Weingeist wenig lösliches Pulver, das sich in Aetzalkalien leicht löst, viel Stickstoff, etwa 0,5 Proc. Phosphor und ca. 10 Proc. Jod enthält. Frische Hammelschilddrüsen enthalten 0,026 bis 0,156 Proc. Jod, wasserfreie Drüsen 0,09 bis 0,53 Proc. Zur Bestimmung des Jods resp. des Thyrojodins in der Drüse schmilzt man dieselbe mit Alkali und Salpeter, nimmt die Schmelze mit Wasser auf, säuert sie an und schüttelt mit Chloroform; aus der Färbung des Chloroforms kann man noch Unterschiede, die von 0,076 mg Jod herrühren, bequem erkennen.

Karl Dieterich. Regenerirung von Jod aus Jodrückständen [2]). — Zur Wiedergewinnung des Jods aus den Rückständen der Jodzahlbestimmung nach Hübl wird folgendes Verfahren vorgeschlagen: In einer Porcellanschale werden alle Jodrückstände auf dem Wasserbade so weit eingedampft, dafs das Chloroform möglichst verjagt ist; darauf setzt man Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction hinzu, dampft zur Trockne, erhitzt das Salzgemenge bei 100° und zieht dasselbe mit Wasser aus. Hierbei bleibt das Quecksilber als schwarzes Sulfid zurück, während die

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 21, 480—493. — [2]) Ref. Deutsche Chemikerzeit. 11, 320 nach Pharm. Centralh., S. 24—96.

Jodsalze, Chlorkalium, Chlornatrium, ameisensaures Kali, Spuren unzersetzten Quecksilberchlorids, sowie die Fette als Seifen in Lösung gehen. Die Lösung wird so weit eingedampft, bis sich die Seifen in Folge der Concentration der Salzlösung ausscheiden. Nach dem Erkalten wird die Salzlösung von der Seife abgegossen und letztere mit etwas kaltem Wasser nachgewaschen. Hat man die wässrige Lösung hinreichend concentrirt, so ist die darin zurückgebliebene Seifenmenge so gering, dafs sie bei der Abscheidung des Jods nicht störend wirkt. Die concentrirte Salzlösung versetzt man in einem weithalsigen Kolben unter fortwährendem Umrühren so lange mit einer 15proc. Eisenchloridlösung, als nach zeitweisem Absitzenlassen noch eine Fällung oder eine dunklere Färbung erkennbar ist. Nach dem Absetzen läfst man das abgeschiedene Jod einen Tag ruhig stehen, wäscht dasselbe alsdann durch Decantiren mit destillirtem Wasser so lange aus, bis eine Reaction mit Silbernitrat nicht mehr eintritt bezw. die in Folge der sehr geringen Löslichkeit des Jods in Wasser erfolgende Fällung nicht mehr in Ammoniak löslich ist und sich nach ihrer Farbe als Jodsilber erkennbar macht. Das so ausgewaschene Jod wird auf ein dickes Colatorium gebracht und ausgeprefst. Das auf diese Weise regenerirte und event. umsublimirte Jod ist fast frei von Chlor und enthält nur geringe Mengen Quecksilber, die bei der Verwendung desselben zur Hübl'schen Lösung keine Rolle spielen. — Die Verwendung von salpetriger Säure neben Eisenchlorid oder das Eindampfen der Jodsalzlösung mit Kohle erwiesen sich theils als zu umständlich, theils als weniger geeignet, als das obige Verfahren.

Paul Chrétien. Sur quelques combinaisons de l'acide iodique avec d'autres acides[1]. — Jodsäure verbindet sich mit gewissen Säuren, wie Molybdän-, Metawolfram- und Phosphorsäure. Verfasser beschreibt in dieser Abhandlung einige Salze der ersten beiden Säuren und die Bildung der Phosphorjodsäure.

1. *Molybdänjodsäureverbindungen.* Das *Natriumsalz*, $J_2O_5 . 2 MoO_3 . Na_2O . H_2O$, entsteht, wenn man 100 g Natriumjodat und 70 g wasserfreie Molybdänsäure mit 3 bis 4 Liter Wasser kocht. Es bildet kleine glänzende Krystallnädelchen, die in Wasser schwer, leichter in Salpetersäure löslich sind. — Setzt man zu einer warmen Lösung von 100 g Natriumjodat 150 g fein gepulvertes gelbes Molybdänoxydhydrat, $MoO_3 . 2 H_2O$, so krystallisirt sogleich ein Salz J_2O_5, $4 MoO_3$, Na_2O aus, dessen Nadeln kürzer und

[1] Compt. rend. 123, 178.

weniger glänzend sind, als die vorhergehenden. — Das *Kaliumsalz*, $J_2O_5 . 2 MoO_3$, $K_2O . H_2O$, entsteht beim Hinzufügen von 60 g Molybdänoxydhydrat zu einer kochenden Lösung von 100 g Kaliumjodat. Die warme Lösung scheidet alsbald kleine glänzende Blättchen von obiger Zusammensetzung ab. — In derselben Weise erhält man das *Ammoniumsalz*, $J_2O_5 . 2 MoO_3 . (NH_4)_2O . H_2O$. — Das *Baryumsalz*, $J_2O_5 . 2 MoO_3 . BaO . H_2O$, bekommt man beim Hinzufügen der berechneten Chlorbaryummenge zu einem kochenden Alkalisalz in Form langer, kreuz und quer liegender und daher voluminöser Nadeln. Die *Molybdänjodsäure* erhält man, wenn man die berechnete Menge Schwefelsäure zu der salpetersauren Lösung des Baryumsalzes hinzufügt. Nach dem Abfiltriren des Baryumsulfates erhält man beim Eindampfen im Vacuum eine Lösung, die, sobald sie ein geringes Volumen erreicht hat, krystallisirt. Die Säure von der Formel $J_2O_5 . 2 MoO_3 . 2 H_2O$ ist sehr leicht löslich in Wasser.

2. *Metawolframjodsäureverbindungen.* Selbst frisch dargestellte Wolframsäure ist unlöslich in den Jodaten und in Jodsäure, dagegen verbindet sich Metawolframsäure $(4 WO_3)$ in mehreren Verhältnissen mit Jodsäure. Setzt man zur kalten Lösung eines Jodates Metawolframsäure, so scheiden sich erst allmählich mikroskopisch kleine, in Wasser etwas lösliche Kryställchen von verschiedener Zusammensetzung ab. Sie entsprechen der allgemeinen Formel: $J_2O_5 . (4 WO_3)_m . M_2O$, $n H_2O$. Das *Kaliumsalz*, $2 J_2O_5 . 4 WO_3 . 2 K_2O$, $8 H_2O$, entsteht in dieser Weise beim Vereinigen von 100 g Kaliumjodat mit 350 g Metawolframsäure in kleinen zusammenhängenden Krystallen. Die Formel ist verdoppelt, weil die Verbindung ein Salz der Metawolframsäure und nicht der Wolframsäure ist; es entspricht den oben beschriebenen Molybdänjodaten. Andere Verbindungen sollen später beschrieben werden.

3. *Phosphorjodsäure.* Wenn man syrupöse Phosphorsäure mit einem Ueberschufs gepulverter Jodsäure kocht, löst sich ein grofser Theil der letzteren auf und bald sieht man an der Oberfläche der Flüssigkeit lange, feine Nadeln entstehen. In diesem Augenblicke decantirt man die klare Flüssigkeit und hält sie auf etwa 60°. Allmählich entwickeln sich schöne, prismatische, schön perlmutterglänzende Krystalle. Nach 12 bis 15 Stunden sammelt man sie und trocknet sie zwischen porösen Thonplatten in trockner Luft. Sie haben die Zusammensetzung $P_2O_5 . 18 J_2O_5 . 4 H_2O$. An feuchter Luft zersetzen sie sich leicht unter Bildung eines weifsen Pulvers.

Euthyme und Boris Klimenko. Ueber die Reaction der unterchlorigen Säure auf Jodkalium [1]. — Wenn man bei Gegenwart von Salzsäure unterchlorige Säure auf Jodkalium einwirken läſst, werden durch jedes Molekül unterchloriger Säure zwei Atome Jod entbunden. Wenn man aber unterchlorige Säure ohne Salzsäure mit Jodkalium behandelt, entbindet jedes Molekül unterchlorige Säure nur ein Atom Jod. Das zweite Jodatom wird erst auf Zusatz von Salzsäure frei.

Albert B. Prescott. Die Perjodide [2]. — Ohne eigene Untersuchungen mitzutheilen, berichtet der Verfasser über die ältere Literatur dieses Gebietes, über die Classification der Perjodide und über die von Geuther und Jörgensen gemachten Annahmen, betreffend die Constitution der Perjodide.

Paul Chrétien. Action de l'acide sulfurique et de l'iode sur l'acide iodique [3]. — Schwefelsäure löst bei 200° etwa $1/_5$ ihres Gewichtes Jodsäure unter Entwicklung einiger Sauerstoffblasen in Folge beginnender Reduction der Jodsäure. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Krystalle ab, die man aber auch farblos erhalten kann, wenn man die warme Lösung in eine Porcellanschale mit einigen Cubikcentimetern rauchender Salpetersäure gieſst. Nach dem sorgfältigen Trocknen, Zerreiben und abermaligen Trocknen auf einer porösen Thonplatte enthalten die Krystalle 99,6 Proc. Jodsäureanhydrid. In krystallisirter Form war dieses Anhydrid bis dahin noch nicht bekannt. Auf keine Weise konnte Verfasser unter diesen Verhältnissen Verbindungen der beiden Säuren erhalten, während Millon [4] mehrere dieser Verbindungen beschrieben hat. Beim Erhitzen auf 250 bis 260° zersetzt sich die schwefelsaure Lösung der Jodsäure unter reichlicher Sauerstoffentwicklung und die Flüssigkeit nimmt eine mehr oder minder tiefgelbe Farbe an. Beim Erkalten hört die Sauerstoffentwicklung auf und es bildet sich ein gelber, amorpher Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung, der bei der Berührung mit Wasser sich in Jod, Jodsäure und Schwefelsäure zersetzt. — Wenn man die Reduction der Jodsäure bis zur reichlichen Entwicklung von Joddämpfen fortsetzt, bräunt sich die Flüssigkeit mehr und mehr, und wenn diese Operation hinreichend lange fortgesetzt wird, scheidet die dadurch schwarz gewordene Flüssigkeit erst in einigen Tagen nach und nach gelbe Krystalle

[1] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **27** [1], 249 u. Ber. **29**, 479. — [2] Americ. chem. J. **17**, 775—781. — [3] Compt. rend. **123**, 814—816. — [4] Ann. chim. phys. **12**, 336.

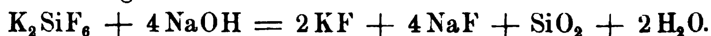
aus, was öfters mehrere Monate andauert, während sich die Lösung entfärbt. — Jod ist sehr wenig löslich in Schwefelsäure, dagegen sehr leicht bei Gegenwart von Jodsäure. Wenn man in eine warme Lösung von Jodsäure in Schwefelsäure Jod im Ueberschusse zufügt, so schwärzt sie sich und es scheiden sich gelbe Krystalle ab, die mit den kurz vorher erwähnten identisch sind. — Zur Analyse wurden die sorgfältig von Schwefelsäure befreiten Krystalle in Wasser, mit dem sie sich wie oben angegeben zersetzten, gegeben und durch Kochen unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes das Jod überdestillirt und in Jodkaliumlösung aufgefangen. In der farblosen wässrigen Lösung wurde die Jodsäure durch Zink und Phosphorsäure reducirt und das entstandene Jod in derselben Weise übergetrieben. Im Filtrat wurde die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. Das Wasser wurde direct bestimmt durch Auffangen desselben beim Zersetzen der Substanz mit Bleioxyd und nach der Bindung des Jods durch Kupfer. Die gefundene Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel: SO_3, $\frac{1}{2} H_2O$, J_2O_3. Die Zersetzung der Verbindung J_2O_3 mit Wasser erfolgt nach den Gleichungen:
$3 J_2O_3 + H_2O = 2 J_2O_5 + 2 HJ$, $\frac{1}{5} J_2O_5 + 2 HJ = \frac{6}{5} J_2 + H_2O$ oder im Ganzen $3 J_2O_3 = \frac{9}{5} J_2O_5 + \frac{6}{5} J_2$. — Ogier[1]) hat das Jodigsäureanhydrid (J_2O_3) gleichfalls erhalten, und zwar durch Einwirkung von ozonisirtem Sauerstoff auf Joddämpfe.

A. S. Eakle. Beiträge zur krystallographischen Kenntnifs der überjodsauren und jodsauren Salze[2]). — In der vorliegenden Arbeit werden behandelt das Wachsthum der Krystalle, Einflufs der Temperatur auf den Krystallhabitus, Einflufs des salpetersauren Natriums auf die Krystalle von überjodsaurem Natrium, Einflufs von chromsaurem Calcium auf die Krystallisation des jodsauren Calciums, isomorphe Mischungen obiger Salze, Pyroelektricität und Aetzresultate. Im zweiten Theile werden eingehend die Krystalle folgender Salze beschrieben: Natriumperjodat, $NaJO_4 + 3 H_2O$, Natriumperjodat (wasserfrei), $NaJO_4$, Ammoniumperjodat, NH_4JO_4, Ammoniumperjodat, $(NH_4)_4J_2O_9 + 3 H_2O$, Aluminiumperjodat, $(JO_4)_3Al . 3 H_2O$, Natriumjodat, $NaJO_3$, Kaliumjodat, KJO_3, Ammoniumjodat, $NH_4 . JO_3$, Rubidiumjodat, $RbJO_3$, Silberjodat, $AgJO_3$, Calciumjodat, $CaJ_2O_6 + 6 H_2O$, Natriumjodat-Natriumjodid, $2 NaJO_3 + 3 NaJ + 20 H_2O$, Rubidiumnitrat, $RbNO_3$, Aluminiumnitrat, $AlN_3O_9 + 9 H_2O$, Baryumchlorat, $BaCl_2O_6 + H_2O$, Baryumpermanganat, $BaMn_2O_8$.

---

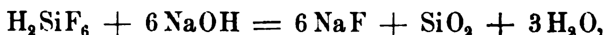
[1]) Compt. rend. **86**, 722. — [2]) Zeitschr. Kryst. **26**, 558—588.

Karl F. Stahl. Ueber Flufssäure [1]). — Flufssäure wird in Pennsylvanien durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Flufsspath in gufseisernen Gefäfsen und Absorption der Gase durch Wasser in Bleigefäfsen dargestellt. Zum Versandt werden meist Bleigefäfse benutzt, bei denen die Bleibleche an den Nähten nur an einander stofsen und in der Wasserstoffflamme gelöthet sind. Greifen die Bleche über einander, so sprengt die an den Nähten sich bildende Kruste die Nähte. Reine Säure für analytische Zwecke wird in Ceresinflaschen verwandt. Schädlich ist die Gegenwart der Kieselsäure im Flufsspath, weil für 1 Thl. Kieselsäure 4 Thle. Flufsspath und 5 Thle. Schwefelsäure durch die Bildung der Kieselfluorwasserstoffsäure unnütz verbraucht werden; es sollten für jedes Procent Kieselsäure im Flufsspath 10 Proc. vom Werthe des Flufsspaths in Abzug gebracht werden. Zur rohen Bestimmung der Kieselsäure dampft man den Flufsspath mit Flufssäure ab und bestimmt den Gewichtsverlust. Sind Silicate oder Carbonate zugegen, so wird die Bestimmung ungenau. Zur Untersuchung der Flufssäure kann man die Bestimmung des specifischen Gewichts mit Silber- oder Platinaräometern vornehmen; doch sind die Zahlen bei unreiner Säure nicht für die Gehaltsbestimmung verwendbar. Zur genauen Bestimmung wiegt man im Platintiegel zwei Portionen von je 2 g und eine dritte von 4 g ein. Die erste Portion titrirt man mit Phenolphtaleïn und Natronlauge; der Verbrauch sei *a* ccm. Die zweite Portion neutralisirt man angenähert mit Kaliumcarbonat, setzt darauf so viel Alkohol zu, dafs die Lösung 50 Proc. Alkohol enthält, filtrirt vom ausgeschiedenen Kieselfluorkalium, wäscht dieses mit Alkohol von 50 Proc., bringt den Niederschlag sammt dem Filter in eine Platinschale mit Wasser und titrirt mit Natronlauge und Phenolphtaleïn. Die gesammte Kieselfluorwasserstoffsäure der rohen Flufssäure ist in Form von Kieselfluorkalium in dem Niederschlage enthalten. Dieses wird bei der Titration mit Natronlauge nach der Gleichung zersetzt:



$$K_2SiF_6 + 4\,NaOH = 2\,KF + 4\,NaF + SiO_2 + 2\,H_2O.$$

Da die Fluorwasserstoffsäure bei der ersten Titration 6 Mol. Aetznatron verbraucht hat:



$$H_2SiF_6 + 6\,NaOH = 6\,NaF + SiO_2 + 3\,H_2O,$$

so ist der Verbrauch *b* der zweiten Titration mit 1,5 zu multi-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 225—229; s. auch Americ. chem. J. 18, 415—425.

pliciren. Die dritte Portion von 4 g wird auf dem Wasserbade in einer Platinschale erhitzt und der nach Entfernung der Flufssäure verbliebene dickflüssige Rückstand wird mit Normalnatronlauge titrirt; ist der Verbrauch *c* ccm, so entsprechen 2 g $^c/_2$ ccm und $a - (1{,}5\,b + 0{,}5\,c)$ ccm Normalnatronlauge sind für die Neutralisation der Flufssäure verbraucht worden. Da 2 g eingewogen wurden und 1 ccm Normalnatronlauge 0,020 g Flufssäure neutralisirt, so drückt $a - (1{,}5\,b + 0{,}5\,c)$ den Procentgehalt der Flufssäure aus. (Im Original sind mehrere Fehler in den Formeln stehen geblieben.) Aus *b* und *c* erfährt man die Gehalte der Kieselfluorwasserstoffsäure und der Schwefelsäure. — Die Flufssäure dient hauptsächlich zum Aetzen, und zwar reine Flufssäure zum Glattätzen, Fluorammonium enthaltende Flufssäure zum Mattätzen. Aufserdem benutzt man Flufssäure von 1 bis 2 Proc. zum Reinigen von Eisengufsstücken von Sand, sowie zur Oeffnung von Bohrlöchern auf Naturgas oder Erdöl, wenn sie durch Gesteinsstücke verstopft sind. Auch in der Gährungsindustrie wird Flufssäure benutzt.

Alfred H. Allen. Herstellung reiner Flufssäure [1]). — Zur Herstellung reiner Flufssäure zum Aufschliefsen von Silicaten bringt man in einen möglichst grofsen Platintiegel eine Mischung von gleichen Volumina gewöhnlicher Flufssäure und starker Schwefelsäure. Einen kleineren Platintiegel, der das mit Schwefelsäure befeuchtete Silicat enthält, setzt man auf einer Asbestscheibe oder einem Bleiring in den grofsen Tiegel, der mit einer grofsen Platinschale, die Wasser enthält, bedeckt wird. Das Ganze wird alsdann auf einer Eisenplatte erhitzt und so das Silicat durch reine Flufssäure aufgeschlossen.

Schwefel, Selen, Tellur.

W. R. Orndorff und G. L. Terrasse. Das Molekulargewicht des Schwefels [2]). — In Lösungen des Schwefels in Toluol und in Schwefelkohlenstoff wurde das Molekulargewicht des Schwefels aus der Siedepunktserhöhung bestimmt. Es ergab sich der Werth 288 bis 290, bei unendlicher Verdünnung also die Formel S_9, während bisher angenommen wurde, dafs das höchste Molekulargewicht des Schwefels der Formel S_8 entspricht. Da der Siedepunkt des Toluols höher, der des Schwefelkohlenstoffs niedriger

[1]) Ref. Deutsche Chemikerzeit. 11, 181; nach Analyst 1896, 87. — [2]) Americ. chem. J. 18, 173—207.

liegt als der Uebergangspunkt vom rhombischen zum monoklinen Schwefel, so ergiebt sich, dafs beide Modificationen Dampf vom gleichen Associationszustande geben. In Flüssigkeiten, deren Siedepunkt höher liegt als der Schmelzpunkt des Schwefels, namentlich in m-Xylol, Phenetol, Phenol und Naphtalin, ergab sich aus der Siedepunktserhöhung die Formel S_8 für den Schwefel. Nur in Schwefelchlorür, S_2Cl_2, hat Schwefel das einfache Molekulargewicht 55 bis 61,9, also die Formel S_2. Aus der Gefrierpunktserniedrigung ergab sich für Lösungen des Schwefels in Naphtalin die Formel S_7 und für Lösungen in Diphenyl die Formel S_8.

Görlich und Wichmann in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak und Sulfiden, zur Regenerirung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff und zur Reinigung schwefelwasserstoffhaltiger Gase und Flüssigkeiten. D. R.-P. 87135 vom 28. April 1895; Classe 75 [1]). — Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dafs bei der Behandlung einer Lösung von Nitriten der Alkalien und alkalischen Erden und diesen sich ähnlich verhaltenden Nitriten mit Schwefelwasserstoff der Nitritstickstoff unter Ausscheidung von Schwefel quantitativ in Ammoniak umgesetzt wird ($RNO_2 + 3H_2S = ROH + 3S + NH_3 + H_2O$), wobei natürlich bei angewendetem Ueberschufs von Schwefelwasserstoff Sulfhydrate gebildet werden. Die Reaction verläuft im Anfang etwas träge, später unter Wärmeentwicklung und kann zu Anfang durch Zusatz von etwas Sulfid oder Alkali beschleunigt werden. Das Verfahren kann nicht nur zur Verwerthung von Schwefelwasserstoff, sondern auch zur Reinigung von solchen enthaltenden Gasen (z. B. Leuchtgas) dienen. Man kann auch die Bildung von Schwefelwasserstoff bei irgend welchen Processen durch vorherige Zufügung von Nitrit verhindern.

Fr. R. Dewey, Washington. Behandlung von Sulfiden. Am. P. 561544 vom 2. Juni 1896 [2]). — Gemische von Silber und Kupfersulfid werden mit starker Schwefelsäure erhitzt, Wasser hinzugegeben, dann wird weiter von dem Sulfidgemisch hinzugefügt, die Lösung von Kupfersulfat von dem das Silbersulfid enthaltenden Rückstande getrennt, das Silbersulfid durch Erhitzen mit starker Schwefelsäure in Silbersulfat übergeführt, die Lösung desselben von einem etwa unlöslichen Rückstande getrennt und das Silber aus der Lösung abgeschieden.

C. Höpfner in Berlin. Verfahren zur Verarbeitung von

[1]) Ber. 29, Ref. 606. — [2]) Chemikerzeit. 20, 522.

Schwefelmetallen, insbesondere Schwefelzink. D. R.-P. 86543 vom 4. April 1895; Cl. 40 [1]). — Die Schwefelmetalle werden, nöthigenfalls nach vorheriger vorbereitender Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure, event. bei Luftzutritt mit einem Gemisch von Salpetersäure oder Salpetersäure entwickelnden Stoffen und Salzsäure oder Salzsäure gebenden Stoffen, oder mit Schwefelsäure, schwefliger Säure oder Essigsäure derart behandelt, dafs möglichst alle Salpetersäure in Form von leicht regenerirbaren nitrosen Gasen entweicht, eine zu weit gehende Reduction der Salpetersäure vermieden wird und neben freiem Schwefel eine Metallsalzlösung zurückbleibt, die nach Abscheidung von schädlichen Verunreinigungen (z. B. Alkalisulfat) zur Gewinnung von reinem Metall elektrolysirt wird, worauf die nach der Elektrolyse zurückbleibende Lösung wieder in den Auslaugeprocefs zurückgegeben werden kann. Das Verfahren eignet sich auch für andere sulfidische Erze; aus den gewonnenen Metallsalzlösungen kann das Metall durch Elektrolyse oder durch Zink bezw. Zinkoxyd gefällt werden.

Jerome Kelley jr. and Edgar F. Smith. The action of acid vapors on the metallic sulphides [2]). — Frühere Versuche zeigten, dafs bei Einwirkung von Salzsäuredämpfen auf Arsensulfid dieses vollständig flüchtig ist. Auch mit Bromwasserstoff ist getrocknetes Arsentrisulfid vollständig flüchtig. Die Wirkung beginnt in der Kälte mit der Bildung einer Flüssigkeit, welche schon bei mäfsigem Erwärmen verdampft. — Gerade so verhalten sich Antimontrisulfid und Zinnsulfid gegen Chlor- und Bromwasserstoffgas. — Dagegen fanden Verfasser, dafs Zinnsulfür in der Kälte zwar vollständig ohne Verflüchtigung in Chlorür übergeführt werden kann, eine Trennung von Sulfid und Sulfür auf diese Weise aber nicht möglich ist, weil sich bei der Anwendung von Wärme, welche zur Verflüchtigung des Chlorids erforderlich ist, auch Chlorür verflüchtigt.

A. Mourlot. Sur l'action d'une haute température sur quelques sulfures [3]). — Verfasser hat in früheren Mittheilungen gezeigt, dafs beim Erhitzen im elektrischen Ofen Sulfide zur Krystallisation gebracht oder reducirt werden. Die vorstehende Arbeit ist eine Fortsetzung dieser früheren Versuche.

1. *Bleisulfid.* Dieses Sulfid ist schon von zahlreichen Forschern vor langen Jahren in der natürlichen Form des Bleiglanzes

---

[1]) Ber. 29, Ref. 522—523. — [2]) Americ. chem. J. 18, 1096—1098. — [3]) Compt. rend. 123, 54—57.

hergestellt worden. — Nach 20 Minuten langem Erhitzen von amorphem Bleisulfid im elektrischen Ofen durch einen Strom von 35 Volt und 50 Ampère zeigten sich auf der Oberfläche der schwarzen Schmelze und am Rande des Schmelztiegels schöne glänzende Krystalle von Schwefelblei vom spec. Gewicht 7,48, deren Eigenschaften mit denen des Bleiglanzes übereinstimmten. Bei 40 Minuten langem Erhitzen hatte sich unten eine Schicht von metallischem Blei, darüber eine krystallinische von Bleiglanz gebildet. Verfasser glaubt daher die Bildung eines Subsulfides durch Einwirkung von Blei auf Sulfid in Zweifel ziehen zu müssen. Bei 10 Minuten langem Einwirken durch einen Strom von 300 A. und 60 V. konnte Schwefelblei vollkommen zu metallischem Blei reducirt werden. — Bleiglanz kann auch durch Einwirkung von Hitze auf eine Mischung von Bleisulfat mit Kohle erhalten werden.

2. *Antimonsulfid* (Sb_2S_3) kann leicht krystallinisch erhalten werden durch einfaches Schmelzen. In ähnlicher Weise wie Blei durch einen Strom von 35 V. und 50 A. erhitzt, bildete sich eine untere schwefelfreie Schicht von reinem Antimon und eine obere von Spiefsglanz. Durch einen Strom von 60 V. und 300 A. war die vollständige Entschwefelung in einigen Minuten erreicht.

3. *Zinksulfid* ist bereits von anderer Seite in der Form des hexagonalen Wurtzit dargestellt worden. Durch einen Strom von 60 V. und 300 A. wurde in einigen Minuten das Sulfid verflüchtigt ohne Reduction. Es entstanden hexagonale Prismen, die stark auf das polarisirte Licht wirkten, ein spec. Gewicht von 3,98 hatten und in ihren Eigenschaften vollkommen mit dem Wurtzit übereinstimmten.

4. *Cadmiumsulfid* ist gleichfalls bereits öfters krystallinisch dargestellt worden. Unter den gleichen Bedingungen wie beim Zink erhielt Verfasser Krystalle, welche mit dem Greenockit identisch waren.

5. *Aluminiumsulfid*, ebenfalls bereits von zahlreichen Forschern dargestellt, wurde erhalten durch Erhitzen von einem Ueberschufs von Antimonsulfid mit Aluminium, wobei das Antimon verflüchtigt wird und reines, geschmolzenes Aluminiumsulfid zurückbleibt. Wenn man dieses Sulfid weiter erhitzt durch einen Strom von 50 V. und 300 A., erhält man eine krystallinische Schmelze, die alle Eigenschaften des Aluminiumsulfids, Al_2S_3, zeigt. — Es werden mithin Blei und Antimonsulfid bei starkem Erhitzen ohne Bildung eines niederen Sulfides zu Metall reducirt, während Zink-, Cadmium- und Aluminiumsulfid unter denselben Bedingungen sehr beständig sind.

G. Lunge. Darstellung von Schwefeldioxyd für Sulfitstofffabrikation [1]). — August Harpf hat Untersuchungen über die Schwefeldioxyddarstellung und den Verbrauch des Schwefeldioxyds in Sulfitstofffabriken [2]) angestellt, die von dem Verfasser einer eingehenden Besprechung unterzogen werden. Es wurden aus sicilianischem Schwefel Gase mit nur 4 Proc. Schwefeldioxyd dargestellt, während der theoretisch erreichbare Gehalt 21 Proc. ist. Der grofse Ueberschufs an Luft mufs die Bildung von Schwefelsäure begünstigen und die Absorption der schwefligen Säure unvollkommen machen. Auch in Bezug auf die Darstellung von Schwefeldioxyd aus Schwefelkies und Blende lassen die Einrichtungen der Sulfitstofffabriken noch manches zu wünschen übrig. Harpf giebt an, dafs die Malétraöfen sich für die Abröstung nicht eignen. Dieser Schlufs ist unbegründet, da Harpf nur Versuche mit einer schwierig zu verarbeitenden Mischung von Zinkblende und Schwefelkies unter sehr ungünstigen Bedingungen gemacht hat.

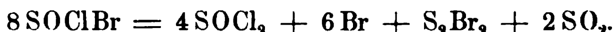
August Harpf. Schwefeldioxyd; Darstellung und Verwendung desselben in Sulfitfabriken [3]). — Die Abhandlung ist eine Erwiderung auf die vorstehende Kritik G. Lunge's. Der Inhalt vorliegender Arbeit ist rein technologischer Natur; es werden die verschiedenen Oefen, welche zur Darstellung des Schwefeldioxyds dienen, besprochen und ihre Brauchbarkeit für die Sulfitfabriken besprochen, ferner die Zusammensetzung der durch dieselben erzeugten Gase. Vorwiegend wird auf Betriebsergebnisse Rücksicht genommen. — Die Bildung von Schwefelsäure im Malétraofen durch Oxydation der schwefligen Säure durch den hinreichend zutretenden Sauerstoff der Luft erklärt A. Harpf durch die Contactwirkungen von Eisenoxyd und gebranntem Thon; ebenso wirke auch nach Plattner Quarz. — Da der Ofen aus Chamotteplatten besteht, welche in den oberen Etagen heftig glühen, und durch den engen Zwischenraum zwischen diesen und dem glühenden Erz das mit glühenden Flugstaubtheilchen geschwängerte Gas hindurchstreichen mufs, so hat dasselbe Gelegenheit genug, die Contactwirkung dieser Körper zur Oxydation auszunutzen.

G. Lunge. Erklärung [4]). — Die Erklärung bezieht sich auf die vorstehende Erwiderung von A. Harpf. — Nach G. Lunge ist kein einziger wesentlicher Punkt seiner Kritik von A. Harpf

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 65—70 und 157. — [2]) Centralbl. für die österr.-ungar. Papierindustrie 1895, Nr. 11—18. — [3]) Dingl. pol. J. **301**, 21—23 u. 40—44. — [4]) Daselbst, S. 94—95.

widerlegt oder erschüttert worden. Die von A. Harpf geführten theoretischen Deductionen über die Bildung von Schwefelsäure in den Röstgasen beim Malétraofen bezeichnet G. Lunge als irrelevant, da sie sich auf ein abnormales Material beziehen.

A. Besson. Ueber das Chlorbromid und das Bromid des Thionyls [1]). — Läfst man Bromwasserstoff auf Thionylchlorid einwirken, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der durch fractionirte Destillation im Vacuum Thionylchlorbromid und Thionylbromid isolirt werden konnten. Ersteres hat die Formel SOBrCl und ist eine hellgelbe, bei — 23° noch nicht erstarrende Flüssigkeit, welche bei 115° unter geringer Zersetzung siedet und das spec. Gewicht 2,31 besitzt. Erhitzt man die Flüssigkeit im geschlossenen Rohre, so zerfällt sie nach der Gleichung:



$$8\,SOClBr = 4\,SOCl_2 + 6\,Br + S_2Br_2 + 2\,SO_2.$$

Bei der Einwirkung von Quecksilber findet die Reaction statt:



$$4\,SOClBr + 4\,Hg = 2\,SOCl_2 + SO_2 + S + 4\,HgBr.$$

Bei der Einwirkung von Wasser entstehen Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff. Das Thionylbromid, $SOBr_2$, ist eine orangegelbe Flüssigkeit, die bei — 23° nicht erstarrt, unter 40 mm Druck bei 68° siedet und das spec. Gewicht 2,61 besitzt. Wenn man Thionylbromid im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt, so entstehen Schwefeldioxyd, freies Brom und Schwefelbromür, S_2Br_2. Bei der Einwirkung von Quecksilber wird das gesammte Brom entzogen und der Rest SO zerfällt in Schwefeldioxyd und Schwefel.

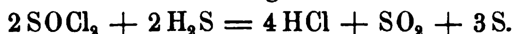
Meslans. Einwirkung von Fluor auf Schwefel [2]). — Man erhält gasförmige Fluoride des Schwefels, wenn man Chlorderivate des Schwefels mit wasserfreiem Zinkfluorid behandelt. Das aus Thionylchlorid erhaltene *Thionylfluorid*, SOF_2, ist ein farbloses Gas, das bei — 30° verflüssigt wird. Es hat die Dichte 2,9 und greift die Respirationsorgane heftig an. Mit Ammoniak reagirt die Verbindung unter Bildung eines Gemenges von Thionamid, $SO(NH_2)_2$, mit Fluorammonium.

A. Besson. Action de quelques composés hydrogénés sur le chlorure de thionyle [3]). — Verfasser hat in einer früheren Mittheilung [4]) die Darstellung von Thionylchlorobromid (SOClBr) und Thionylbromid ($SOBr_2$) durch Einwirkung von wasserfreiem Brom-

---

[1]) Compt. rend. **122**, 320—322; s. auch Bull. soc. chim. [3] **15**, 909—911. — [2]) Chemikerzeit. **20**, 308. — [3]) Compt. rend. **123**, 884—886. — [4]) Daselbst **122**, 320—322.

wasserstoffgas auf siedendes Thionylchlorid beschrieben. Bei dieser Reaction kann man das Bromwasserstoffgas durch Aluminiumbromid (Al_2Br_6) ersetzen, das sich in Thionylchlorid unter starker Wärmeentwicklung löst. Beim Abkühlen bekommt man alsdann Verbindungen von Aluminiumchlorid und -Bromid mit überschüssigem Thionylchlorid und seinen Bromderivaten. Man destillirt im Vacuum aus dem kochenden Wasserbade und erhält nach dem weiteren Fractioniren unter vermindertem Druck die gesuchten Bromderivate, jedoch in geringerer Ausbeute als bei der Anwendung von Bromwasserstoff. Beim Abkühlen mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether erstarrt das Thionylbromid ($SOBr_2$) bei —50°. — Wasserfreies Jodwasserstoffgas reagirt beim Abkühlen in einer Kältemischung von Eis und Salz energisch auf Thionylchlorid unter Entbindung von Jod, Salzsäure und schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel nach der Formel: $2SOCl_2 + 4HJ = 4HCl + 4J + SO_2 + S$. Hieraus erklärt sich, dafs, wenn man jodhaltiges Thionylchlorid durch Wasser zersetzt, man eine Ausscheidung von Schwefel bekommt, dagegen bei bromhaltigem Thionylchlorid eine klare Lösung. Im ersten Falle reagirt der entstehende Jodwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel schon in der Kälte auf Thionylchlorid, während Bromwasserstoff nur in der Wärme einwirkt. — Trockner Schwefelwasserstoff reagirt schon in einer Kältemischung auf Thionylchlorid; dabei färbt sich die Flüssigkeit nach und nach gelb, und unter Abscheidung von Schwefel wird schweflige Säure und Salzsäure frei nach der Gleichung:



$$2SOCl_2 + 2H_2S = 4HCl + SO_2 + 3S.$$

Gleichzeitig bildet sich auch etwas Chlorschwefel, bei höherer Temperatur aber vorwiegend dieser nach der Gleichung:

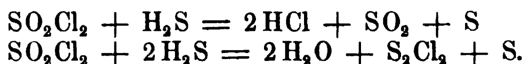


$$2SOCl_2 + H_2S = S_2Cl_2 + SO_2 + 2HCl.$$

Gasförmiger Phosphorwasserstoff reagirt bei gewöhnlicher Temperatur auf Thionylchlorid unter Entbindung von Salzsäure; gleichzeitig bildet sich an der Stelle, wo das Gas einströmt, ein leichter, röthlichgelber Anflug, der dem ähnlich ist, welcher sich in reichlicher Menge bei der entsprechenden Reaction mit Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2) bildet und aus einem Gemisch von Phosphor und dem Sulfide P_4S_3 besteht. Bei fortgesetztem Einleiten von Phosphorwasserstoffgas in Thionylchlorid in obiger Weise bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten. Das Destillat bis 100° im Vacuum aus der oberen, hellen Schicht besteht aus dem überschüssigen Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid ($POCl_3$) und Thiophosphorylchlorid

($PSCl_3$), während im syrupösen schwach trüben Rückstande Chlor, Schwefel, Phosphor und Sauerstoff vorhanden waren. Eine bestimmte Verbindung konnte jedoch in dem Rückstande nicht erkannt werden. — Die untere, milchige Schicht enthielt gleichfalls Chlor, Schwefel, Phosphor, Sauerstoff und ferner Wasserstoff, jedoch auch in Verhältnissen, aus denen keine bestimmte Verbindung abgeleitet werden konnte. Die Masse krystallisirt in der Kälte nicht, zersetzt sich dagegen in der Wärme.

A. Besson. Einwirkung einiger Wasserstoffverbindungen auf Sulfurylchlorid [1]). — Behandelt man Sulfurylchlorid mit trocknem Schwefelwasserstoff, so bilden sich bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit Chlorwasserstoff, Schwefel, Schwefeldioxyd, Wasser und Schwefelchlorür. Wahrscheinlich erfolgen neben einander die Reactionen:



$$SO_2Cl_2 + H_2S = 2\,HCl + SO_2 + S$$
$$SO_2Cl_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + S_2Cl_2 + S.$$

Bromwasserstoff wirkt niemals unter Bildung von Sulfurylchlorbromid oder Sulfurylbromid ein, sondern wird immer unter Ausscheidung von Brom und Bildung von Schwefeldioxyd und Salzsäure zersetzt. Analog wirkt auch Jodwasserstoff, welcher aber auch einen Theil des Schwefeldioxyds zu Schwefel reducirt. Bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Sulfurylchlorid entsteht eine Flüssigkeit und ein braunrother Niederschlag. Aus letzterem konnte durch Erhitzen im Vacuum Schwefelphosphor, P_4S_3, sublimirt werden, während freier Phosphor zurückbleibt. Die Flüssigkeit enthält Salzsäure, phosphorige Säure, Phosphoroxychlorid und unzersetztes Sulfurylchlorid.

H. H. Niederführ. Der Lunge-Rohrmann'sche Plattenthurm in der Schwefelsäurefabrikation [2]). — In einer gröfseren Anzahl von Schwefelsäurefabriken ist der Plattenthurm zum Ersatz oder zur Ergänzung der Bleikammern des Gay-Lussac- und des Gloverthurmes eingeführt. Der Verfasser hat über die Erfolge des Plattenthurmes persönlich Nachrichten eingeholt. Ein einheitliches Ergebnifs konnte nicht erhalten werden; im Allgemeinen fand eine Mehrproduction von 10 bis 45 Proc. bei Einschaltung der Plattenthürme in bestehende Anlagen statt. Der Salpeterverbrauch war theils vermindert, theils vermehrt, theils unverändert geblieben. Die Ursache der Verschiedenheit der Ergebnisse lag in der verschiedenen Gruppirung der Plattenthürme und darin, dafs die einzelnen Anlagen Fehler in der Construction hatten,

[1]) Compt. rend. 122, 467—469. — [2]) Chemikerzeit. 20, 31—33 u. 583—584.

die zum Theil die Erfolge des Plattenthurmes compensirten. Unzweckmäſsig ist es, den Plattenthurm vor oder an Stelle der ersten Kammer anzubringen, weil hier die arsenige Säure und Arsensäure Verstopfungen verursachen und die Temperaturerhöhung eine schnelle Abnutzung der Bleitheile und Salpeterverluste herbeiführen würde. Am besten ist es, hinter dem Glover eine Bleikammer von 7 m Breite, 6 m Höhe und 12 m Länge anzubringen, darauf einen Plattenthurm von 10 bis 12 Plattenlagen, darauf eine zweite Kammer von 5 m Breite, 6 m Höhe und 7 m Länge, einen Plattenthurm von 16 Lagen und eine Nachkammer. Der Gay-Lussac läſst sich sehr zweckmäſsig ersetzen durch einen Plattenthurm von 18 bis 20 Lagen und einen kleinen, mit Coaks wie gewöhnlich ausgesetzten Gay-Lussac. Ein Ersatz des Gloverthurmes durch einen Plattenthurm ist wegen der häufig nöthigen Reinigungen nicht zweckmäſsig. Dagegen ist es vortheilhaft, den in gewöhnlicher Weise mit Coaks ausgesetzten Gloverthurm noch mit einer bis zwei Lagen groſslöchriger Platten zu bedecken, um die Nitrose gut zu vertheilen. — Auch als Denitrirungsthurm für die Kammersäure und bei der Fabrikation der Salzsäure haben sich Plattenthürme sehr gut bewährt.

Eduard Loew. Zur Concentration der Schwefelsäure [1]). — Die zur Zeit angewandten Methoden der Concentration der Schwefelsäure von 60° Bé. auf etwa 66° Bé. lassen sich in drei Gruppen theilen: Es erfolgt die Concentration 1. durch Destillation so lange, bis der Rückstand die gewünschte Stärke besitzt; 2. durch Behandeln mit Luft bei einer Temperatur, bei welcher die Säure eine einigermaſsen erhebliche Dampfspannung hat; 3. durch Auskrystallisiren von Monohydrat aus hochprocentiger Säure. — Die Arbeit des Verfassers beschreibt die technischen Einrichtungen für die beiden ersten Verfahren und die Vortheile und Nachtheile derselben.

Launcelot Andrews. Ueber die Reduction der Schwefelsäure durch Kupfer als eine Function der Temperatur [2]). — Es sollte geprüft werden, ob die Einwirkung des Kupfers auf Schwefelsäure bei einer niedrigeren Temperatur beginnt, als die Dissociation der Schwefelsäure in Wasser und Schwefelsäureanhydrid. Schwefelsäure von 98,4 Proc. wurde in einem Schwefelsäurebade erhitzt, während ein trockner Kohlendioxydstrom hindurchgeleitet wurde. Die von diesem übergeführten Gase wurden in Vorlagen unter-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 259—262. — [2]) Americ. chem. J. 18, 251—254.

sucht. Es ergab sich, dafs die Schwefelsäure ohne Kupfer schon bei 67° in Wasser und Anhydrid zerfällt, während die Einwirkung des Kupfers auf die Schwefelsäure erst bei 86° beginnt. Es ergiebt sich hieraus, dafs das Kupfer erst dann von der Schwefelsäure angegriffen wird, wenn dieselbe freies Schwefelsäureanhydrid enthält. Bei gewöhnlicher Temperatur, in einem Luftstrome mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, geht Kupfer, ohne Schwefeldioxyd zu entwickeln, in wasserfreies Kupfersulfat über. Die Ansicht von Baskerville[1]), dafs Schwefelsäure auf Kupfer bei 0° unter Bildung von Kupfersulfür wirkt, ist irrig. Zinnchlorür reducirt Schwefelsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Schwefel.

Charles Baskerville. Reduction of concentrated sulphuric acid by copper[2]). — Verfasser hat in einer früheren Arbeit[3]) mitgetheilt, dafs concentrirte Schwefelsäure (von 1,84 spec. Gew.) nicht nur bei Lufttemperatur (20 bis 30° C.), sondern auch bei 0° C. auf Kupfer einwirke, während Andrews[4]) fand, dafs die Einwirkung erst bei 86° C. stattfindet, oder doch erst oberhalb der Dissociationstemperatur (67° C.) der concentrirten Schwefelsäure. — Baskerville weist den Vorwurf Andrews' zurück, dafs er bei seinen Versuchen nur aus der Bildung von Kupfersulfat bei Vorhandensein von Luft obigen Schlufs gezogen habe und betont, dafs er in seiner früheren Mittheilung nachgewiesen habe, dafs neben Sulfat auch Sulfid und schweflige Säure gebildet wurden und dafs er seine Versuche auch bei Abwesenheit von Luft im Wasserstoff- und Kohlensäurestrome anstellte. — Barruel[5]) hat bereits 1834 gefunden, dafs concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, wenn die Einwirkungsdauer hinreichend lang war, auf Kupfer einwirkte. — Calvert und Johnson[6]) dagegen konnten unter 130° C. keine Einwirkung feststellen, während Pickering[7]) wiederum fand, dafs Schwefelsäure Kupfer bei jeder Temperatur über 190° C. (und wahrscheinlich auch noch darunter) angriff. — Verfasser liefs Kupferstreifen in einer reinen Stöpselflasche einen Monat lang in concentrirter Schwefelsäure liegen und konnte nach dieser Zeit in der Flasche neben weifsen Krystallen von wasserfreiem Kupfersulfat braunschwarze von Kupfersulfid und schweflige Säure nachweisen, letztere sowohl durch den Geruch als auch in bekannter Weise durch Kalium-

---

[1]) Americ. chem. J. 17, 908. — [2]) Daselbst 18, 942—947. — [3]) Daselbst 17, 908. — [4]) Daselbst 18, 253. — [5]) Journ. de pharm. 20, 13. — [6]) Chem. Soc. J. 19, 438. — [7]) Chem. Soc. J. Trans. 33, 113.

permanganat und Chlorbaryum. Dafs dabei nicht der Sauerstoff der Flasche absorbirt wurde geht auch daraus hervor, dafs in der Flasche kein verminderter, sondern in Folge der Entwicklung von schwefliger Säure ein erhöhter Druck vorhanden war. — In einem zweiten Versuche wurde die Flasche zur sicheren Entfernung von Staub mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat gereinigt, und mit concentrirter Schwefelsäure, die zu den Versuchen diente, auch die letzten Wasserreste von dem Abspülen des Bichromats entfernt. Der im Uebrigen wie oben angestellte Versuch ergab dieselben Resultate. — In einem unter denselben Verhältnissen angestellten blinden Versuche (ohne Kupfer) bildete sich dagegen keine schweflige Säure. — Es wird mithin die Schwefelsäure durch Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur (20 bis 30° C.) bei Gegenwart von Luft reducirt. — Weiterhin wurde eine Flasche in der obigen Weise mit Kupfer und concentrirter Schwefelsäure beschickt, dann durch dreistündiges Durchleiten von luftfreier Kohlensäure von Luft befreit, evacuirt, zugeschmolzen und in einen dunklen Schrank gesetzt, in welchem die Temperatur nicht über 20° C. hinausging. Innerhalb zweier Tage hatte sich Kupfersulfat und -sulfid gebildet, dessen Menge mit der Dauer der Einwirkung zunahm. Beim Oeffnen nach sieben Wochen zeigte sich ein starker, innerer Druck durch entwickelte schweflige Säure, die durch Geruch und Reactionen nachgewiesen wurde. Bei einem gleichzeitig angestellten blinden Versuche bildete sich keine schweflige Säure. — Hieraus geht hervor, dafs Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,84 bei Luftleere auch bei gewöhnlicher Temperatur durch Kupfer reducirt wird. In einem ähnlichen Apparate, wie ihn Andrews in obiger Arbeit verwandte, konnte innerhalb zwölf Stunden die Bildung von schwefliger Säure durch vorgelegte Permanganatlösung durch Entfärbung und Bildung von Schwefelsäure nachgewiesen werden. Andrews' Versuch dauerte dagegen nur 15 Minuten. — Auch bei zwei Versuchen, wobei die Flaschen sechs Wochen bezw. zwei Monate unter Durchleiten von Wasserstoff im Eisbade standen (und wo nur einmal während zwölf Stunden die Temperatur höchstens 10° C. betragen hatte), wurden Kupfersulfat, -sulfid und schweflige Säure gebildet. Verfasser fand also seine früheren Resultate bestätigt gegenüber Andrews', dessen Versuche zu kurze Zeit gedauert hatten.

Verein chemischer Fabriken. Darstellung von Alkalithiosulfat [1] (D. R.-P. 88594). — Salzsoole wird in einem Colonnen-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 666—668.

apparat mit Ammoniak gesättigt, darauf in einem Kessel mit einem Strome von Kohlensäure behandelt, wodurch Alkalibicarbonat aus der sich bildenden Chlorammonlauge ausfällt. Das Bicarbonat wird von der Lauge befreit, mit Wasser gedeckt und mit einer dem Alkalimetall äquivalenten Menge Schwefel versetzt. Hierauf wird getrennt ein Strom von Schwefligsäuregas und Wasserdampf eingeführt. Die Schwefligsäure zersetzt das Bicarbonat unter Freiwerden von Kohlensäure und das gebildete Natriumsulfit verbindet sich mit dem beigegebenen Schwefel zu Thiosulfat. Schwefligsäure wird so lange zugeführt, bis die Reaction der Thiosulfatlösung nur eine schwach alkalische ist. Die Anordnung des Apparates wird eingehend beschrieben.

Hans Hertlein. Beiträge zur Kenntniſs der Polythionate [1]. — Nach den bekannten Methoden wurden die Di-, Tri-, Tetra- und Pentathionate dargestellt. Die Kaliumsalze krystallisiren mit Ausnahme des Pentathionats, $K_2S_5O_6 + 1^1/_2H_2O$, wasserfrei. Das specifische Gewicht bei 20° beträgt für das Dithionat 2,2782, für das Trithionat 2,3040, für das Tetrathionat 2,2963 und für das Pentathionat 2,1123. Daraus ergiebt sich, daſs das Molekularvolumen bei Aufnahme von je einem Atom Schwefel um 12,75 bis 14,35 steigt. In wässriger Lösung steigt das Molekularvolumen gleichfalls bei zunehmendem Schwefelgehalt, und zwar um so mehr, je höher das Molekulargewicht ist. Hier steigt es beim Uebergang von Dithionat zum Pentathionat von 77,73 auf 94,94, 115,17 und 135,95 in den verdünntesten Lösungen. In den concentrirteren Lösungen sind die Molekularvolume gröſser, haben aber immer kleinere Werthe als die Molekularvolume der festen Salze. Für die Lösungen der Dithionate wurde auch die Leitfähigkeit, die innere Reibung und die Molekularrefraction bestimmt. Letztere ergab für die Zunahme um ein Schwefelatom eine Differenz von 14,44 bis 15,53, was angenähert der Atomrefraction des zweiwerthigen Schwefels entspricht. Da nach der Theorie von Clausius und Musotti die Molekularrefraction ein Maſs für den von den Molekülen thatsächlich eingenommenen Raum ist, so stehen die Bestimmungen der Molekularrefraction mit denen der Molekularvolume in gutem Einklange. Aus den Leitfähigkeitsbestimmungen folgt, daſs die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen mit zunehmendem Schwefelgehalt fallen, und übereinstimmend hiermit zeigte sich auch eine Zunahme der inneren Reibung mit wachsendem Schwefelgehalt. Um festzustellen, ob in

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 19, 287—317.

den Polythionaten ebenso wie in den Thiosulfaten das Metall direct an Schwefel gebunden sei, wurde geprüft, welche elektromotorische Kraft Quecksilber oder Silber gegen Lösungen von Mercuronitrat resp. Silbernitrat besitze, denen Polythionate zugesetzt wurden. Es konnte für Quecksilber keine abnorme elektromotorische Kraft bei Gegenwart von Kaliumdithionat constatirt werden, wohl aber bei Gegenwart der drei anderen Polythionate, deren Quecksilbersalze sehr wenig löslich sind. Indessen sind die Werthe wegen der leichten Zersetzlichkeit der Quecksilberpolythionate unsicher. Die elektromotorische Kraft des Silbers gegen Silbernitratlösung bleibt unverändert, wenn diese Lösung statt mit Wasser mit der Lösung eines der vier Polythionate verdünnt wird. Hieraus schliefst der Verfasser, dafs in den Polythionaten das Metall nicht an Schwefel gebunden sei.

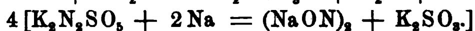
Edward Divers and Tamasesa Haga. The reduction of nitrososulphates [1]. — In einer früheren Arbeit fanden Verfasser, dafs bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Kaliumnitrososulfat gebildet werden: Natriumhyponitrit und -sulfit, neben Stickoxydul, Hydroxylamin und Ammoniak. Duden fand bei dieser Einwirkung die Bildung von Hydrazin in kleinen Mengen. Die neuen Versuche der Verfasser zeigen, dafs Hyponitrit, Stickoxydul, Sulfit, Hydrazin und Ammoniak gebildet werden und ferner sowohl Sulfat wie Amidosulfonat in reichlichen Mengen. Zur leichten Darstellung des Kaliumnitrososulfats durch Einwirkung von Stickoxyd auf Kaliumsulfit ist es erforderlich, dem Gase eine grofse Flüssigkeitsoberfläche zu bieten. Bei der Anwendung von vier hinter einander geschalteten flächenconischen Flaschen von 19,5 cm unterer Breite und 3 cm Höhe erhielten sie aus 400 ccm einer Lösung von 40 Proc. Kaliumsulfit und 5 Proc. Kalihydrat in drei Stunden 70 g und mehr an Nitrososulfatkrystallen. Das Salz wurde durch schnelles Auflösen in der vier- bis fünffachen Menge Wasser von 50 bis 60°, welches 1 bis $1^1/_2$ Proc. Kalihydrat enthielt, gereinigt und in grofsen Krystallen erhalten. Bei der Ausführung der Reduction der Lösung wurden auf 1 Thl. Nitrososulfat 3 bis 10 Thle. Wasser verwendet und 1 Proc. seines Gewichtes an Kalihydrat wurde zum Wasser gegeben. Das verwendete Amalgam enthielt 2,5 Proc. Natrium; es wurden hiervon 5 Atome auf 1 Mol. Nitrososulfat verwendet. Die Reduction erfolgt unter Wärmeentwicklung schnell bei gewöhnlicher Temperatur, aber auch ein Steigen der Temperatur auf

[1] Chem. Soc. J. 69, 1610—1620.

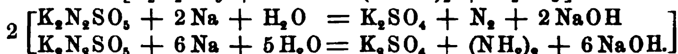
40° scheint die Bildung von Hydrazin und Hyponitrit nicht zu beeinträchtigen. Das Amalgam war 24 bis 48 Stunden in Berührung mit der Lösung. Zum Nachweise kleiner Mengen Hydroxylamin bei Ab- oder Anwesenheit von Hydrazin wird die Lösung mit Aceton bei einem Ueberschufs von Alkali geschüttelt. Beim Destilliren mit überhitztem Wasserdampf geht Acetoxim über, welches beim Eindampfen mit Salzsäure Hydroxylaminchlorid liefert. Verfasser fanden, dafs bei der Reduction von Natriumnitrit durch Natriumamalgam Hydroxylamin gebildet wird, dagegen wurde bei der Reduction von Nitrososulfat nach der Entfernung von Hydrazin durch Benzaldehyd und Aether kein Hydroxylamin gefunden. Hydrazin wird schnell bei der Reduction von Nitrosulfat gebildet und nur langsam zersetzt, so lange Nitrosulfat vorhanden ist überhaupt nicht. Ammoniak ist kein Reductionsproduct des Nitrososulfates, sondern ein Hydratationsproduct des Hydrazins. Es bildet sich erst, wenn das Amalgam auf das Wasser einwirkt. Hyponitrit, welches sich bei der Reduction bildet, ist bei der alkalischen Lösung unbeständig. Es zersetzt sich unter Gasentwicklung. Stickoxydul wird gleichzeitig mit Amidosulfonsäure gebildet, während Hyponitrit und Stickstoff wahrscheinlich die Hydrazinbildung begleiten. Bei der Reduction von Kaliumnitrososulfat mit Natriumamalgam erscheinen vom Gesammtschwefel 12 bis 20 Proc. als Sulfat, das sich gröfstentheils im wasserfreien Zustande aus der Lösung abscheidet, 31 Proc. als Sulfit und der Rest (etwa die Hälfte) als Amidosulfonat; das letztere wurde aus dem Filtrate der kalten Fällung mit Baryumnitrat durch Mercurinitrat als Oxymercurisalz gefällt, die Resultate der Einwirkung von Natriumamalgam auf Kaliumnitrat lassen sich durch folgende vier Gleichungen ausdrücken:



$$3\,[2\,K_2N_2SO_5 + 8\,Na + 7\,H_2O = 2\,H_2NSO_3K + N_2O + 2\,KOH + 8\,NaOH.]$$



$$4\,[K_2N_2SO_5 + 2\,Na = (NaON)_2 + K_2SO_3.]$$



$$2\left[\begin{matrix} K_2N_2SO_5 + 2\,Na + H_2O = K_2SO_4 + N_2 + 2\,NaOH \\ K_2N_2SO_5 + 6\,Na + 5\,H_2O = K_2SO_4 + (NH_2)_2 + 6\,NaOH. \end{matrix}\right]$$

In den folgenden theoretischen Betrachtungen weisen Verfasser zunächst darauf hin, dafs das Kaliumnitrososulfat nicht als ein Sulfonat aufgefafst werden kann, weil es neben Sulfit auch Sulfat bei der Reduction liefert, Sulfonate aber nur Sulfit liefern können. Darauf wird die Unmöglichkeit der von Duden für das Kaliumnitrososulfat angenommenen Formel Raschig's $ON.N<^{OK}_{SO_3K}$ nachgewiesen. Auch aus dem von Duden beobachteten Entstehen des Hydrazins aus dem Kaliumnitrososulfat erhellt,

dafs letzteres kein Sulfonat sein kann, da diese der Einwirkung von Natriumamalgam widerstehen. Ferner haben Lachmann und Thiele[1]) gezeigt, dafs alle Sulfonderivate des Ammoniaks in der Kälte mit Salpetersäure oder Schwefelsäure reines Stickoxydul und manchmal sogar etwas Nitramid geben, während Kaliumnitrososulfat dieses nicht thut. Die Bildung von Amidosulfonat besteht wesentlich in der Reduction eines Sulfates in das entsprechende Sulfit, eine Bildung, die bis jetzt in alkalischer Lösung unbekannt war. Andererseits ist Nitrososulfat reducirbar zu wirklichem Sulfit, weil es das Sulfat eines Radicals ist, welches Wasserstoff addiren kann, während dies bei den Radicalen aller anderen Sulfate nicht der Fall ist. Schwierigkeiten bietet die Erklärung der Entstehung von Hydrazin, da man die Reduction der Gruppe KON annehmen mufs, die durch Amalgam aber, wie aus der Bildung des Hyponitrits hervorgeht, nicht reducirt wird. Es kann vielleicht angenommen werden, dafs die Gruppe KNO, die bei der Bildung von Alkalisulfat abgespalten wird, reducirbar zu Hydrazin ist, während $(KON)_2$ dies nicht ist. Andererseits kann das Hydrazin aber vielleicht auch durch Reduction von Stickstoffoxyd oder vielmehr Dinitrosyl $(NO)_2$ durch Natrium und Wasser entstehen, da Nitrososulfat beim Erwärmen selbst in stark alkalischer Lösung in Sulfit und Stickstoffoxyd zerfällt, und möglicher Weise die bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Wasser entstehende Wärme hierzu ausreicht. Zum Schlusse besprechen Verfasser noch die Zersetzung des Kaliumnitrososulfonats durch wässrigen Alkohol und das Verhalten beim Erhitzen. Das Salz wird in wässrigem Alkohol langsamer zersetzt als in Wasser, es entsteht Kaliumhydrat und Kaliumäthylsulfat neben Stickstoffoxydul und wenig Aldehyd. In stärker verdünntem Alkohol vermindert das Wasser die Kraft des Alkohols, Kaliumäthylsulfat zu bilden. Die Unterschiede im Gewichtsverlust, welche von Luxmoore und Pélouze beim Erhitzen des Salzes beobachtet wurden, erklären Verfasser dadurch, dafs wahrscheinlich verschieden trockne Salze in verschieden feuchter Luft verwendet wurden; sie fanden, dafs beim Erhitzen in gewöhnlicher feuchter Luft das Salz beträchtlich an Gewicht verliert, während beim Erhitzen von gut getrocknetem Salz in Luft oder Wasserstoffgas, wenn sie gut getrocknet sind, nur ein sehr geringer Gewichtsverlust eintritt.

Edward Divers and Tamasesa Haga. Imidosulphonates. 2. Theil[2]). — Die vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung einer

[1]) Ann. Chem. 288, 267. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 1620—1634.

früher[1]) über denselben Gegenstand veröffentlichten und enthält die Beschreibung einiger bisher noch nicht beschriebenen Sulfonate, und einen Vergleich der Resultate der Verfasser mit denen von Berglund, der die Imidosulfonate anfangs aus Ammoniak und Chlorsulfonsäure, später aus Kaliumnitrit herstellte. Das normale Ammoniumimidosulfonat konnte Berglund nicht erhalten. Verfasser fanden unabhängig von Raschig, dafs Natriumnitrit, entgegen den Angaben Fremy's, ebenso leicht sulfonirt werden kann, wie Kaliumnitrit und stellen so das normale, $^2/_3$ normale Natriumsalz und einige Doppelsalze her, während Berglund das Natriumsalz durch Kochen des Ammoniumsalzes mit Natronlauge herstellte. Das normale Baryumsalz wurde zuerst von Berglund dargestellt; derselbe fand, dafs dasselbe seine fünf Moleküle Wasser beinahe vollständig bei 100° verliert, während andererseits Verfasser bei der Behauptung bleiben, dafs das Salz das Wasser sehr langsam verliert, sogar erst bei 115°. Das normale Baryumsalz ist in Chlorammoniumlösung löslich. Die Angaben Berglund's über das $^2/_3$ normale Baryumsalz stimmen vollständig mit den Beobachtungen der Verfasser überein. Die Doppelsalze von Baryum und Alkaliimidosulfonaten hält Berglund für verunreinigte Baryumsalze. Verfasser weisen dagegen darauf hin, dafs ihren früher beschriebenen Doppelsalzen die ihnen gegebenen Formeln wirklich zukommen. Berglund fand, dafs Strontium- und Calciumimidosulfonat in ihren Eigenschaften unter einander sehr ähnlich, aber vom Baryumsalz sehr verschieden seien. Verfasser fanden, dafs das von Berglund beschriebene Calciumsalz ihrem früheren Calciumnatriumdoppelsalz entsprach. Normales Strontiumsalz scheidet sich nach Berglund ab, wenn eine mäfsig concentrirte Lösung von Strontiumchlorid mit normalem Natriumsalz oder mit Diammoniumsalz und Ammoniak gemischt wird. Berglund giebt dem Salz die Formel $Sr_3(NS_2O_6)_2 . 6H_2O$. Nach den Untersuchungen der Verfasser dagegen kann normales Strontiumsalz nicht durch Zusammenmischen von Strontiumchlorid und normalem Natriumsalz gebildet werden, sondern es entsteht das Strontiumnatriumdoppelsalz. Es kann jedoch aus diesem Doppelsalz, ähnlich wie beim Baryumsalz, das normale Strontiumsalz erhalten werden, wenn man das Doppelsalz in verdünnter Salzsäure löst und sofort die Lösung in eine im geringen Ueberschufs vorhandene warme, concentrirte Strontiumhydratlösung eingiefst. Diese Operation wird zwei- oder dreimal wieder-

[1]) Chem. Soc. J. **61**, 943.

holt, bis das Salz, welches sich schliefslich in dicken, weichen Flocken abscheidet, kein Natrium mehr enthält. Es ist dem Baryumsalz sehr ähnlich und löst sich in beträchtlichen Mengen in heifsem Wasser. Beim Stehen an der Luft verliert es allmählich unter Wasserverlust seinen Krystallglanz. Das frisch hergestellte Salz enthält 12 Mol. Wasser, während nach 14 tägigem Stehen an der Luft der Wassergehalt nur noch 7 Mol. betrug. Als Verfasser zu einer durch etwas Ammoniak im Ueberschusse alkalischen concentrirten Lösung von normalem Ammoniumimidosulfonat concentrirte Strontiumchloridlösung im Ueberschusse hinzugaben, blieb nach weiterer Hinzugabe eines Ueberschusses von concentrirtem wässrigem Ammoniak, Eindampfen bis fast zur Trockne und Aufnehmen mit Wasser ein weifses undurchsichtiges Pulver des normalen Strontiumimidosulfonates mit 5 Mol. Wasser zurück. Wenn eine Lösung des normalen Strontiumsalzes mit 12 Mol. Wasser gekocht wird, wird ein fast unlöslicher sandiger Niederschlag eines schwach basischen Strontiumsalzes mit ungefähr 5 Mol. Wasser gebildet. Kocht man ferner die gemischten Lösungen von Strontiumchlorid und normalem Ammoniumimidosulfonat, so erhält man ein pulverartiges, undurchsichtiges, schwach basisches, ammoniakalisches Strontiumsalz. Das beim Vermischen von 2 Mol. Natriumimidosulfonat mit 3 Mol. Strontiumchlorid in mäfsig concentrirten Lösungen entstehende Strontiumnatriumdoppelsalz, $SrNaNS_2O_6 . 3H_2O$, ist wenig löslich und gleicht dem früher beschriebenen Calciumdoppelsalz. Das normale *Calciumimidosulfonat* kann gleichfalls nicht durch Vermischen von normalem Natriumimidosulfonat mit Calciumchloridlösung erhalten werden, wie Berglund angiebt. Das von ihm auf diese Weise gefundene Salz ist das Natriumcalciumdoppelsalz; dieser Irrthum ist dadurch herbeigeführt, dafs Berglund das Calcium nicht direct bestimmte. Verfasser erhielten das normale Calciumimidosulfonat durch Umsetzung von unlöslichem normalem Silbersalz mit Chlorcalcium und Eindampfen des Filtrates. Das so entstehende Calciumsalz, $Ca_3(NS_2O_6)_2 . 8H_2O$, krystallisirt in rechtwinkligen Prismen oder Tafeln, ist in Wasser nur wenig löslich und reagirt gegen Lackmus alkalisch. *$^2/_3$ normales Calciumimidosulfonat* erhält man durch Zersetzung von normalem Silbersalz mit $^2/_3$ der äquivalenten Menge Calciumchlorid und $^1/_3$ oder ein wenig mehr Salzsäure. Beim Eindampfen des Filtrates erhält man eine Masse von an der Luft einige Tage beständigen glänzenden Prismen von der Formel $CaHNS_2O_6 . 3H_2O$, die gegen Lackmus schwach sauer reagiren. Die Beobachtungen von Berg-

lund und den Verfassern über die Bleiimidosulfonate stimmen im Allgemeinen überein, obgleich die Herstellungsweise zum Theil verschieden war. Von Silbersalzen hat Berglund nur das normale Salz beschrieben, während Verfasser aufser diesem noch zwei andere Salze (Natriumdoppelsalze) beschrieben haben. *Quecksilberimidosulfonate.* Verfasser haben früher ein Oxymercurihydroimidosulfonat, $HN(SO_3HgO)_2Hg$, beschrieben, während Berglund seinem normalen Oxymercuriimidosulfonat die Formel $Hg[N(SO_3Hg)_2O]_2$ giebt. Diese beiden basischen Salze unterscheiden sich dadurch, dafs in dem ersteren das Verhältnifs $S_4:Hg_6$, in letzterem dagegen $S_4:Hg_5$ vorhanden ist. Sowohl aus theoretischen Erwägungen, wie durch neue Darstellungen und Analysen glauben Verfasser ihre Angabe über die Zusammensetzung des obigen basischen Salzes aufrecht erhalten zu müssen und annehmen zu dürfen, dafs die analytischen Resultate Berglund's durch Uebersehen des vorhandenen Kaliums bedingt sind. Das Ammoniumquecksilberimidosulfonat konnte von Verfassern ebensowenig wie von Berglund erhalten werden; es scheint daher nicht beständig zu sein. Das Kaliumquecksilberdoppelsalz wird durch verdünnte Salpetersäure in $^2/_3$ normales Salz und Mercurinitrat verwandelt. Dagegen giebt Berglund an, dafs eine Einwirkung nicht stattfindet. Bei abermaliger Darstellung des *Natriumdoppelsalzes* fanden Verfasser übereinstimmend mit Berglund, entgegen ihrer früheren Mittheilung, dafs das Salz nicht 6, sondern 5 Mol. Wasser enthält und dafs es im Vacuum sein Wasser vollständig und nicht nur $^2/_3$ desselben verliert. Die Formel desselben ist $HgN_2(SO_3)_4Na_4 . 5H_2O$. Das Oxymercurinatriumimidosulfonat ist von Berglund nicht dargestellt, wohl aber ein entsprechendes Silbersalz. Ersteres hat die Formel $Hg<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(SO_3Ag)_2}{N(SO_3Na)_2} . 3H_2O$ und nicht $4H_2O$, wie Verfasser früher angenommen haben. Mercuricalciumimidosulfonat stellten Verfasser durch Lösen von Quecksilberoxyd in $^2/_3$ normalem Calciumimidosulfonat, Filtriren, Eindampfen und Umkrystallisiren aus Wasser dar. Es bildet kleine glänzende Prismen. Von Berglund wurde dieses Salz nicht erhalten. Durch Behandeln von 1 Mol. Oxymercurihydroimidosulfonat mit 1 Mol. Calciumchlorid erhielten Verfasser eine Verbindung $ClHg_3(NS_2O_6Ca)_3 . 12H_2O$. Mercuroimidosulfonate sind bis jetzt noch nicht beschrieben worden. Es scheint nur ein Mercurosalz zu existiren mit dem Verhältnisse $Hg_4:S_2$, welches sich bildet, wenn $^2/_3$ normales Natriumimidosulfonat zu in warmem Wasser eben gelöstem Mercuronitrat gegeben wird. Die Um-

setzung erfolgt nach der Formel $4\,(HgNO_3)_2 + H_2O + 2\,HN(SO_3Na)_2 = O[Hg_4N(SO_3)_2]_2 + 4\,NaNO_3 + 4\,HNO_3$. Das Salz ist flockig und weifs und hat wahrscheinlich die Formel $O[Hg_2'N(SO_3)_2Hg_2']_2 . 6\,H_2O$. Beim Erwärmen auf 100 bis 120° verliert es unter Graufärbung Quecksilber. Das Salz löst sich in verdünnter Salpetersäure leichter als das Mercurisalz. Beim Zerreiben mit Chlornatriumlösung bildet sich normales Natriumimidosulfonat. Concentrirte Salzsäure zerlegt das Mercurosalz schon in der Kälte in Quecksilber, Mercurichlorid und Amidosulfonsäure. Concentrirte Jodkaliumlösung löst es schon in der Kälte unter Abscheidung der Hälfte des Quecksilbers als Metall. Normales Natriumimidosulfonat verwandelt es in Mercurinatriumimidosulfonat, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Verbindungen von Oxymercuri- und Oxymercuroimidosulfonat von wechselnder Zusammensetzung erhält man, wenn man Mercurikaliumimidosulfonat zu einer Lösung von Mercuronitrat giebt, die nur wenig freie Salpetersäure enthält. Ein Salz von der Formel $O[Hg''N(SO_3)_2Hg_2']_2, 3\,H_2O$ (in welchem $Hg_4'' : Hg_8' : S_8$ vorhanden ist) entsteht, wenn man zu dem neutralen Mercurinatriumdoppelsalz die Hälfte des Gewichtes Mercuronitrat giebt; ein anderes Doppelsalz, in welchem mehr Mercuromoleküle, nämlich im Verhältnisse $Hg_3'' : Hg_{10}' : S_8$, vorhanden sind, erhält man bei Anwendung einer relativ gröfseren Menge von Mercuronitrat.

Edward Divers and Tamasesa Haga. Amidosulfonic acid[1]). — Die Amidosulfonsäure wurde zuerst von Berglund 1876 dargestellt und auf eine andere Weise ihre Bildung durch Raschig 1887 nachgewiesen. Bei der vorliegenden Arbeit geben Verfasser einen Ueberblick über die Literatur und besprechen zunächst die verschiedenen Reactionen, bei denen sich die Säure bildet. Die Darstellung derselben geschieht nach Raschig in der Weise, dafs man eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Schwefeldioxyd sättigt und nach einiger Zeit so weit eindampft, bis sich ein Krystallhäutchen bildet, worauf beim Abkühlen eine reichliche Menge der Säure sich abscheidet. Es ist gleichgültig, ob Hydroxylaminsulfat oder -chlorid oder die Base selbst verwendet wird; doch empfiehlt sich die Verwendung des Sulfates, weil es leichter darzustellen und beständiger ist und die Schwefelsäure die Abscheidung der Amidosulfonsäure befördert. Das einzige directe Nebenproduct der Reaction ist saures schwefelsaures Ammon. Nur ein Zehntel des Stickstoffs wird in Ammoniak übergeführt,

---

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1634—1653.

wenn man in der Kälte arbeitet (nicht über 25°) und dann abdestillirt; dagegen wird aller Stickstoff des Hydroxylamins in das Ammonsalz verwandelt, wenn man die von Schwefeldioxyd befreite Lösung einige Stunden auf 150 bis 160° erhitzt. Die zweite Darstellungsweise besteht in der vollständigen Sulfonirung von Natriumnitrit (2 Mol.) durch Schwefeldioxyd und Natriumcarbonat (3 Mol.) und Hydrolysirung des Nitritsulfonates unter interimistischer Bildung von Imidosulfonat zu saurem Sulfat und Amidosulfonsäure. Man neutralisirt mit Natriumcarbonat (1 Mol.), entfernt das Natriumsulfat durch Krystallisation und fällt die Amidosulfonsäure durch Hinzufügen eines reichlichen Ueberschusses von concentrirter Schwefelsäure. Man löst dabei anfangs das Natriumnitrit und Carbonat mit Wasser bis zum 18fachen Gewicht des angewandten Nitrits und dampft auch nachher ebenso weit ein. Zur Abscheidung der Amidosulfonsäure giebt man 3- bis $3^1/_2$ mal so viel Schwefelsäure hinzu, als Nitrit angewendet wurde. Wenn man so verfährt, erhält man die beste Ausbeute (bis zu 75 Proc.). Zur Reinigung wird die Säure aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Nach den Verfassern hat die Säure bei 12° ein specifisches Gewicht von 2,03. Die Säure löst sich in 5 Thln. Wasser von 0° und in $2^1/_2$ Thln. von 70°. Ein anderes Lösungsmittel als Wasser ist nicht bekannt. Durch Gegenwart von Schwefelsäure wird die Löslichkeit in Wasser vermindert. Es werden dann die von anderen Autoren ermittelten Eigenschaften der Säure, ihr Verhalten zu anderen Säuren und Salzen und ihre Veränderungen beim Kochen etc. besprochen. Entgegen anderen Angaben fanden Verfasser, dafs die Alkalisalze durch freies Alkali nicht zersetzt werden. Alsdann folgten Zusammenstellungen über die Darstellungsweisen und die Eigenschaften der Amidosulfonate. Verfasser erhielten ein Doppelsalz von Natriumsulfat und Amidosulfonsäure, in der Form kurzer dicker Prismen, bei der Abscheidung von Amidosulfonsäure aus ihrem Natriumsalz, sie konnten jedoch die Bildungsbedingungen desselben nicht ermitteln. Bei der Analyse zeigte sich, dafs das Salz besteht aus 6 Mol. Amidosulfonsäure, 5 Mol. Natriumsulfat und 15 Mol. Wasser. Verfasser geben ihm die Formel $H_2N.SO_3H + 5(NaO.SO_2.NH_2.HO.SO_2.ONa, 3H_2O)$. Hydroxylaminamidosulfonat ist eine nicht krystallisirbare zähe Flüssigkeit. Ferroamidosulfonat stellten Verfasser dar durch Auflösen von Eisendraht in der Säure bei Abschlufs von Luft. Es bildet beim Eindampfen einen blaugrünen Kuchen von strahligen Prismen, die 5 Mol. Wasser enthalten. Durch Alkohol wird das Salz nicht gefällt. Ferriamidosulfonat erhält

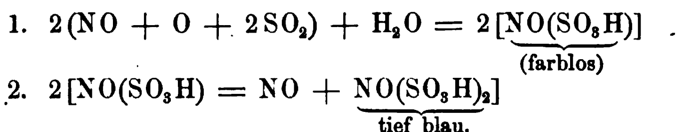
man durch Auflösen von Ferrihydrat in der Säure als eine amorphe Masse von dem Aussehen des Ferrihydrats. Das Silbersalz wird gleichfalls am besten aus der freien Säure dargestellt, dagegen kann es nicht aus Kaliumamidosulfonat und Silbernitrat hergestellt werden. Durch Hinzufügen von Kalihydrat in mäfsigem Ueberschufs zu dem Silberamidosulfonat erhält man eine in Wasser lösliche, gelbe, colloidale Verbindung $AgHNSO_3K$, und beim Eindampfen einer Lösung von 2 Mol. Kaliumamidosulfonat, 2 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. Silbernitrat eine weifse faserige, in Wasser leicht lösliche Verbindung von Silberkaliumamidosulfonat und Kaliumnitrat. Die Amidosulfonsäure verhindert, ähnlich wie ein Amin, die Fällung des Silbers durch Alkali. Beim Kochen von Kaliumamidosulfonat mit Silbernitrat und Kalihydrat etc. bildet sich ein Silberspiegel. Oxymercuriamidosulfonat erhält man entweder durch Vermischen von Quecksilberoxyd mit Amidosulfonsäure, Anfeuchten und gelegentliches Mischen oder am besten, wenn man eine verdünnte Lösung der Säure mit einer concentrirten Lösung von Mercurinitrat bei Gegenwart von einer möglichst geringen Menge Salpetersäure mischt. Das Salz bildet ein schneeweifses, sehr beständiges Pulver von der Zusammensetzung $(H_2NSO_3HgO)_2Hg, 2H_2O$. Beim Erhitzen auf 115° verliert es leicht sein Wasser. Zur Lösung in der Kälte ist verhältnifsmäfsig starke Salpetersäure erforderlich. In Salzsäure ist die Verbindung löslich, aber gleichfalls auch in Kalihydrat. Nach ihrer Basicität entspricht sie den Oxymercurisalzen der Schwefelsäure, schwefligen Säure und Imidosulfonsäure, d. h. sie enthält die zweibasische Gruppe OHgOHgO. Wegen der Löslichkeit der Verbindung in Alkali ist andererseits anzunehmen, dafs in dieser Lösung das Salz $Hg_3''N_2(SO_3K)_2(OH)_2$ vorhanden ist, und daher die Verbindung als ein sulfonirtes Mercurammoniumhydroxyd anzusehen ist. Wie andere Mercuroammoniumsalze liefert sie beim Erhitzen mit Alkali kein Amin und löst sie sich in Uebereinstimmung mit Pesci's Reaction beim Behandeln mit einer concentrirten Ammoniumbromidlösung vollständig auf unter Bildung von Amidosulfonsäure und Mercuribromid und unter Abscheidung von Ammoniak nach der Gleichung: $Hg_3N_2(SO_3H)_2(OH)_2 + 12\,NH_4Br = 3[HgBr_2(NH_4Br)_2] + 2\,NH_2SO_3NH_4 + 4\,NH_3 + 2\,H_4O$. — Die Amidosulfonsäure schmilzt bei 205° ohne Gewichtsverlust und erstarrt beim Abkühlen zu einer spröden glasigen Masse, die eine chemische Umwandlung erfahren hat und aus gleichen Molekülen Ammoniumpyrosulfat und Ammoniumpyroimidosulfonat neben unveränderter Säure zu bestehen scheint. Da durch Hitze allein

(ohne Wasserzutritt) Ammonsulfat gebildet wird, so mufs ein Theil der Säure ihr Wasser an den anderen abgeben, während er selbst in Imidosulfonat verwandelt wird. Die Umsetzung kann ausgedrückt werden durch die Formel $4 H_2NSO_3H = (NH_4SO_3)_2O + NH_4N(SO_2)_2O$. Beim Erhitzen über 260° zersetzen sich diese Producte weiter in folgender Weise: $5 (NH_4SO_3)_2O + 5 NH_4N(SO_2)_2O = 6 NH_4HSO_4 + 3 HN(SO_3NH_4)_2 + 2 N_2 + NH_3 + 6 SO_2 + 2 SO_3$. Es werden also hierbei die Pyrosalze in die gewöhnlichen Salze verwandelt, unter Entbindung von Stickstoff, Schwefelsäureanhydrid und Schwefeldioxyd. Ammonium- und Kaliumamidosulfonat geben beim Erhitzen die entsprechenden Imidosulfonate. Baryumsulfonat liefert $^2/_3$ normales Ammoniumimidosulfonat und ein rothes Sublimat von Schwefelstickstoff neben Baryumsulfat, Stickstoff und Ammoniak. Das Silbersalz wird beim Erhitzen zuerst in Imidosulfonat, $NH_4N(SO_3Ag)_2$, und dann unter Abscheidung von Ammoniak in $HN(SO_3Ag)_2$ verwandelt. Das Oxymercurisalz wird beim Erhitzen bis nahe zur Rothgluth, bei welcher es Schwefeldioxyd und Stickstoff abgiebt, nicht zersetzt. Bei Rothgluth verflüchtigt sich Quecksilber und Mercurisulfat.

Paul Sabatier. 1. Sur l'acide nitrosodisulfonique bleu foncé [1]. 2. Sur l'acide nitrosodisulfonique bleu et sur quelquesuns de ses sels [2]. 3. Sur divers modes de formation de l'acide nitrosodisulfonique bleu et de ses sels. — Verfasser hat gezeigt, dafs man nach Hinzufügen einer kleinen Menge trocknen Natriumnitrits zu concentrirter Schwefelsäure beim Vereinigen derselben mit Kupferoxydul eine starke blauviolette Färbung erhält und sucht die Ursache dieser Farbe zu ergründen. Die Farbe ist, wie das Absorptionsspectrum zeigt, nicht identisch mit der der Kupferammoniakverbindungen, noch der sonstiger Kupferverbindungen. Verfasser glaubt, dafs die Farbe zum Theil durch die Säure bedingt sei, die sich gleichzeitig vom Schwefel und Stickstoff ableiten mufs. Eine solche Säure ist bis jetzt nicht bekannt. Fremy hat jedoch ein Kalisalz der Nitrosodisulfonsäure, $(NO(SO_3K)_2$, dargestellt, dessen wässrige Lösungen tief blauviolett sind. Diese Farbe wird jedoch augenblicklich zerstört und die Flüssigkeit entfärbt durch den Zusatz selbst verdünnter Säuren. Die freie Säure dieses Salzes ist unbekannt geblieben. Verfasser hat das Kaliumsalz nach der Vorschrift von Raschig [3]) dargestellt, dessen orange-

[1]) Compt. rend. **122**, 1479—1482. — [2]) Daselbst, S. 1537—1539 und daselbst **123**, 255—258. — [3]) Ann. Chem. **241**, 223.

farbige Krystalle sich freiwillig unter Feuererscheinung zersetzen. Die gesättigte wässrige Lösung des Salzes ist tief blauviolett, ähnlich der obigen Kupferlösung, mit der sie auch hinsichtlich des Absorptionsspectrums nahezu übereinstimmt. Diese Kaliumsalze sind wahrscheinlich die Salze derselben unbekannten blauen Säure $NO(SO_3H)_2$, die Verfasser synthetisch darzustellen suchte. Nachdem schon bei verschiedenen anderen Versuchen geringe Mengen einer blauen Flüssigkeit sich gebildet hatten, fand Verfasser folgende bessere Darstellung der Säure: Käufliche Schwefelsäure wurde mit $^1/_4$ ihres Volumens Wasser verdünnt, mit Schwefligsäureanhydrid gesättigt und auf 0° gehalten. Als in diese Säure eine Mischung von Stickoxyd und Luft eingeleitet wurde, entstand nach einiger Zeit ein heftiges Aufwallen, während die Flüssigkeit sich so intensiv blauviolett färbte, dafs sie selbst in dünner Schicht fast undurchsichtig war. Wenn man die Schwefelsäure weniger stark verdünnt, so bleibt die Flüssigkeit beim Durchleiten des Gases unverändert, färbt sich dann aber, sich selbst überlassen, nach einiger Zeit unter Entwicklung von Stickoxyd intensiv blauviolett. Die Reaction verläuft in zwei Phasen:



$$1.\quad 2(NO + O + 2SO_2) + H_2O = 2[\underbrace{NO(SO_3H)}_{\text{(farblos)}}]$$

$$2.\quad 2[NO(SO_3H) = NO + \underbrace{NO(SO_3H)_2}_{\text{tief blau.}}]$$

Die blauen Lösungen werden allmählich bei gewöhnlicher Temperatur unter Zerfall in Schwefelsäure, Schwefligsäureanhydrid und Stickoxyd zerstört, doch besitzen sie eine weit gröfsere Beständigkeit als die Salzlösungen von Fremy und Raschig; denn selbst durch halbstündiges Erhitzen auf 100° wurden sie nur wenig entfärbt. An der Luft geschüttelt, verliert die Säure in Folge der Oxydation ihre Farbe und unter Entwicklung von nitrosen Dämpfen bildet sich Nitrososchwefelsäure. Wasserstoffsuperoxydlösung oder Schwefelperoxyd in concentrirter Schwefelsäure verursachen eine schnelle Entfärbung, ebenso wirkt Brom. Schwächer wirkt Brom, und Jod ist fast ohne Einwirkung auf die blaue Säure. Kaliumchlorat entfärbt sofort, dagegen wirkt Perchlorat nur erst auf die Dauer ein. Alkalichloride werden unter Bildung von Salzsäure und Entweichen von Chlor heftig zersetzt. Jodkalium verhält sich ähnlich. Salpetersäure verursacht schnelle Entfärbung durch Oxydation, während schweflige Säure ohne Wirkung ist. Wasser zersetzt die Verbindung lebhaft. — *Salze.* Setzt man zur blauen Flüssigkeit Metalloxyde, Hydrate und Carbo-

nate, so tritt unter Bildung von Sulfaten eine heftige Reaction ein, und zwar gilt dies für die Oxyde und Carbonate von Alkalien, Erdalkalien, Nickel, Kobalt, Magnesium, Aluminium, Silber, Blei, Cadmium, Zink, ferner für die Carbonate von Mangan und Eisen. Zweifellos ist diese Erscheinung auf die Gegenwart der concentrirten Schwefelsäure zurückzuführen. Dagegen löst sich Eisenoxyd in der auf 0° abgekühlten blauen Flüssigkeit ohne Gasentwicklung unter Bildung einer weinrothen Lösung. Aehnlich löst sich grünes Kupfercarbonat unter Kohlensäureentwicklung und liefert eine dunkelblaue, etwas mehr violette, aber bedeutend stärkere Färbung, als sie die Säure selbst besitzt. Ebenso verhalten sich Kupferoxyd und -oxydhydrat. Chromoxydhydrat, $Cr(OH)_3$, liefert keine Färbung [1]). Die so erhaltenen blauen und rothen Lösungen sind beständiger als die freie Säure selbst, und können auch auf andere Weise erhalten werden, so z. B. die Kupferlösung in der Weise, wie bereits eingangs angegeben wurde, durch Zufügen von Kupfer oder einer Kupferverbindung zu concentrirter Schwefelsäure, in der etwas trocknes Natriumnitrit aufgelöst ist, unter Entweichen von Stickoxyd nach der Gleichung: $2NO_2(SO_3H) + SO_4H_2 + Cu_2 = NO(SO_3)_2Cu + CuSO_4 + NO + 2H_2O$. Aehnlich bildet sich auch sehr bald die kobaltrothe Eisenlösung beim Hinzufügen von Eisen zur natriumnitrithaltigen Schwefelsäure. Hierbei bewirkt durch Wasserstoff reducirtes Eisen viel schneller eine stark gefärbte Lösung. Man erhält dieselbe noch schneller, wenn man zur obigen Schwefelsäure einen Tropfen concentrirtes Eisensulfat oder Chlorürlösung oder ein Stückchen Eisenoxalat giebt, während Eisenoxydverbindungen keine Färbung erzeugen. Diese Rothfärbung ist bereits lange bekannt, aber sie wurde nicht richtig gedeutet. Metallisches Chrom wirkt wider Erwarten, ebensowenig wie Acetat und Chlorid, nicht auf die nitrithaltige Schwefelsäure ein. In der letzten Abhandlung bespricht Verfasser noch andere Bildungsweisen der Nitrosodisulfonsäure und ihrer Salze, nämlich 1. durch *Reduction der Nitrososchwefelsäure* (so nennt Verfasser der Kürze halber die concentrirte, mit Natriumnitrit versetzte Schwefelsäure) durch sonstige reducirende Metalle. Quecksilber wirkt beim Schütteln der Säure mit demselben sehr schnell unter Entwicklung von Stickoxyd, ebenso wirken ein: fein vertheiltes Silber, ferner Zinn, Aluminium, gleichfalls, jedoch viel langsamer, Cadmium, Antimon und Blei. Im Wasserstoffstrom reducirtes Kobalt erzeugt nur

[1]) Vergl. Compt. rend. **123**, 255, Anmerkung 1.

bei 0° eine blaue Lösung, die schon bei gewöhnlicher Temperatur zerstört wird. Dagegen ergeben Zink, Wismuth, Chrom, Uran, Schwefel, Phosphor, Nickel, Arsen, Thallium, Magnesium keine Blaufärbung. Selen und Tellur verhalten sich gegen die Nitrososchwefelsäure gerade so wie gegen reine Schwefelsäure, indem sie die bekannten grünen und rothen Lösungen geben. Arsenige Säure, die Oxyde von Antimon, Mangan, Zinn, die Chlorüre von Quecksilber und Chrom, ferner Schwefelkohlenstoff, Arsen-, Wismuth-, Zinn-, Zinksulfid, Ferrocyankalium, Harnstoff, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure geben kein positives Resultat. Dagegen bildet sich eine schön blaue Lösung mit Zinkphosphid und Arsenid, mit Baryumhypophosphit, etwas weniger gut mit Schwefelblei und Zinnchlorür. Wenn man Alkohol, Aether und Glycerin sehr vorsichtig auf die Oberfläche der Nitrososchwefelsäure bringt, entsteht unter lebhafter Reaction ein blauer Ring, den man weniger leicht auch mit Essigsäure erhält. Wird die Reduction bei Gegenwart von Kupferoxyd oder Eisenoxyd durch Quecksilber, Zinn, Aluminium, Silber ausgeführt, so verbinden sich diese Oxyde mit der blauen Säure und es entsteht so ein beständigeres Salz und eine stärker gefärbte Lösung. Noch einfacher kommt man zum Ziele, wenn man eine Nitrososchwefelsäure verwendet, welche von vornherein ein Oxyd gelöst enthält. Wenn man in concentrirter Schwefelsäure Kupfersulfat löst und dann eine gewisse Menge Natriumnitrit, so hat man in dieser fast farblosen Flüssigkeit ein Reagens, welches sofort das tiefblau gefärbte Kupfersalz giebt, wenn man sie mit einem der obigen Reductionsmittel behandelt. Die Färbung ist stärker und beständiger als sonst und entsteht auch durch Verbindungen, welche sie sonst nicht erzeugen, so z. B. Arsenzink, Wismuthsulfid, Zink- und Magnesiumpulver, Natriumsulfit- und -hyposulfit, Schwefelammonium und schwach auch sogar mit Citronensäure. Analoge Resultate erhält man mit Ferrisulfat. 2. *Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die Nitrososchwefelsäure.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd oder Hinzufügen einer Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure zur Nitrososchwefelsäure entsteht keine Blaufärbung. Sie tritt jedoch sofort ein, wenn man unter Abkühlen $^1/_5$ des Volumens Wasser hinzugiebt. Nach dieser Methode stellt man die blaue Verbindung her, indem man entweder zu einer mit $^1/_3$ Wasser verdünnten Lösung von Schwefeldioxyd in concentrirter Schwefelsäure das gleiche Volumen Nitrososchwefelsäure hinzufügt, oder indem man Wasser zu der Nitrososchwefelsäure bis zur Gelbgrünfärbung hinzugiebt und hierzu allmählich

eine Lösung von Schwefeldioxyd in concentrirter Schwefelsäure hinzufügt oder sogar indem man vorsichtig in die Nitrososchwefelsäure eine wässrige Lösung von schwefliger Säure hinzusetzt. Wasser ist auf jeden Fall nothwendig für den Eintritt der Reaction, die nach folgender Gleichung verläuft: $2(NO_2 . SO_3H) + 3SO_2 + 2H_2O = 2NO(SO_3H)_2 + H_2SO_4$. Das Kupfersalz erhält man in entsprechender Weise sehr leicht, wenn man einen Tropfen wässriger Kupfernitritlösung zu der Lösung von Schwefeldioxyd in wenig verdünnter Schwefelsäure giebt. 3. *Durch Einwirkung von Stickoxyd auf ein Metallsulfat in schwefelsaurer Lösung.* Debassins de Richmond hat bereits früher die Blauviolettfärbung beobachtet, die entsteht beim Einleiten von Stickoxyd in eine schwefelsaure Lösung von Kupfersulfat. Verfasser fand, dafs beim Einleiten von Stickoxyd in eine Lösung von Kupfersulfat in concentrirter Schwefelsäure nach einigen Minuten eine Blaufärbung eintritt, die sich regelmäfsig verstärkt. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung: $3NO + CuSO_4 + 3H_2SO_4 = NO(SO_3)_2Cu + 2(NO_2 . SO_3H) + 2H_2O$. Wie man hieraus ersieht, bildet sich viel Nitrososchwefelsäure, welche unter Einwirkung des Kupferoxyds gleichfalls blaues nitrosodisulfonsaures Kupfer bildet. Die rothe Eisenverbindung bildet sich in analoger Weise nach und nach in einer Lösung von Ferrisulfat in Schwefelsäure; eine darauf folgende Zugabe von Ferrosulfat verursacht in Folge der Einwirkung der vorher gebildeten Nitrososchwefelsäure eine beträchtliche Zunahme der rothen Farbe. Die rothe Verbindung bildet sich noch weit schneller bei der Einwirkung von Stickoxyd auf eine Lösung von Ferrosulfat in Schwefelsäure, wobei gleichzeitig Ferrisulfat entsteht nach der Gleichung: $3NO + 6FeSO_4 + 6H_2SO_4 = [NO(SO_3)_2]_3Fe_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$. Auf Schwefelsäure allein und auf die Lösungen von Chromsulfat und Mangansulfat in Schwefelsäure dagegen ist Stickoxyd ohne Einwirkung.

A. W. Peirce. Ueber die Existenz des Selenmonoxyds [1]. — Die Existenz des Selenmonoxyds ist von Berzelius und Chabrié behauptet, von Sacc, ferner Krafft und Kaschau dagegen bestritten worden. Namentlich von Interesse ist die Prüfung der Behauptung Chabrié's, dafs Selen beim Erhitzen auf 180° C. in Selenmonoxyd verwandelt werde. Verfasser erhitzte reines, bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknetes Selen, das als Dioxyd

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 13, 121—126; ins Deutsche übertragen von Edmund Thiele.

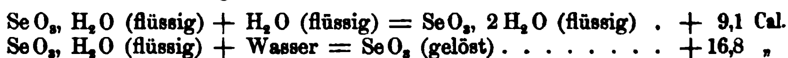
abgewogen und durch schweflige Säure oder Jodkalium gefällt war, $1^1/_2$ bis $8^1/_2$ Stunden auf 180°. In keinem Falle konnte eine Gewichtszunahme, sondern in allen vielmehr eine Gewichtsabnahme constatirt werden. Wie durch weitere Versuche beim Erhitzen in einer Glasröhre sich zeigte, beruht dieser Verlust auf einer Verflüchtigung von Selen. Wenn die Menge des letzteren durch eine entsprechende Vorrichtung bestimmt wurde, so war nach Addition derselben durchaus keine Gewichtsabnahme nachweisbar. Verfasser führt die entgegengesetzten Angaben Chabrié's auf dessen verwendetes Selen zurück, das er durch Oxydation aus organischen Selenverbindungen gewonnen hatte. Verfasser hat ferner auch die Angaben von Berzelius, daſs Selenmonoxyd beim Erhitzen von Selen mit Selendioxyd entstehe, geprüft. Er erhitzte eine Mischung von beiden Körpern, die vor Feuchtigkeit sorgfältig geschützt waren, in einer evacuirten, zugeschmolzenen Röhre und fand beim Oeffnen weder eine Druckveränderung noch einen besonderen Geruch, obwohl der Inhalt bei einem Versuche siebenmal nach jedesmal vorhergehendem Erkalten bis zum Verdampfen des Inhalts erhitzt wurde. Beim zweiten Versuche wurde die Röhre sieben Stunden lang auf 180° und schlieſslich eine Stunde auf 200° erhitzt.

René Metzner. Sur la préparation de l'acide sélénique [1]). — Permanganate oxydiren mit der gröſsten Leichtigkeit gelöste selenige Säure zu Selensäure, und zwar vollständig, wenn man einen Ueberschuſs von Permanganat anwendet. Man erhält so eine Lösung von selensaurem Kali mit einem Ueberschuſs von freier Selensäure. Will man aus dieser Lösung die Selensäure gewinnen, so muſs man das Kalium mit Kieselfluorwasserstoffsäure abscheiden. Die Darstellung ist auf diese Weise wohl durchführbar, bringt aber groſse Verluste von Selensäure mit sich. Verfasser zieht deshalb vor, zur Oxydation die Uebermangansäure selbst zu verwenden, die aus dem Baryumpermanganat durch Fällung des Baryums mit titrirter Schwefelsäure gewonnen wird. Um die Selensäure vollkommen rein darzustellen, muſs man sich das Baryumpermanganat nach der Methode von Rousseau und Bruneau [2]) selbst darstellen, da das käufliche Salz zu unrein ist, und die Zersetzung desselben mit Schwefelsäure vollkommen genau ausführen, so daſs weder eine Spur Baryum noch Schwefelsäure in der Lösung ist. Man erreicht dies durch Bestimmung des Baryums mittelst einer eingestellten Schwefelsäure und nachherige Prüfung

[1]) Compt. rend. 123, 236—238. — [2]) Daselbst 93, 229.

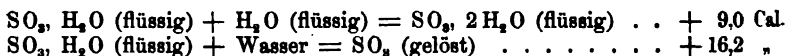
der Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Baryumsalz. Zur Oxydation der selenigen Säure mufs man sehr verdünnte Lösungen verwenden, um die Möglichkeit der Bildung von selensaurem oder selenigsaurem Mangan zu vermeiden. Da dieses in Wasser unlöslich ist, so würden hierdurch Verluste verursacht werden. Damit das Oxydationsmittel immer im Ueberschufs vorhanden ist, giefst man die selenige Säurelösung in die Uebermangansäure. Nach vollständiger Entfärbung der Lösung trennt man den Manganoxydhydratniederschlag durch Filtration von der Lösung und wäscht denselben mit heifsem Wasser aus. Die Filtrate dampft man langsam auf ein kleines Volumen ein. Verfasser beschreibt dann eingehend die Vorsichtsmafsregeln, um eine vollständig von Mangan und seleniger Säure freie Selensäure zu erhalten. Wenn man die eingedampfte Lösung über 210° erhitzt, so findet wieder eine theilweise Reduction zu seleniger Säure statt. Man bedient sich daher zur weiteren Concentration des Vacuums und erhält so eine Säure mit 12 Proc. Wasser, deren Zusammensetzung dem Monohydrat der Selensäure H_2SeO_4 entspricht.

René Metzner. Sur l'anhydride sélénique[1]. — In einer früheren Mittheilung[2] wurde gezeigt, dafs die Einwirkung von Wasser auf Selensäuremonohydrat sich durch die folgenden thermischen Beziehungen ausdrücken läfst:



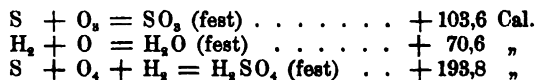
SeO_3, H_2O (flüssig) + H_2O (flüssig) = $SeO_3, 2H_2O$ (flüssig) . + 9,1 Cal.
SeO_3, H_2O (flüssig) + Wasser = SeO_3 (gelöst) . . . . +16,8 „

Unter denselben Verhältnissen giebt die Hydratation der Schwefelsäure:



SO_3, H_2O (flüssig) + H_2O (flüssig) = $SO_3, 2H_2O$ (flüssig) . . + 9,0 Cal.
SO_3, H_2O (flüssig) + Wasser = SO_3 (gelöst) . . . . +16,2 „

Diese auffallende Analogie läfst vermuthen, dafs die Aehnlichkeit schon bei der Bindung des ersten Moleküls Wasser beginnt. Die Wärmemenge, die dieser Bindung entspricht, läfst sich leicht berechnen:



$S + O_3 = SO_3$ (fest) . . . . +103,6 Cal.
$H_2 + O = H_2O$ (fest) . . . . . . + 70,6 „
$S + O_4 + H_2 = H_2SO_4$ (fest) . . +193,8 „

Wenn man nun



SO_3 (fest) + H_2O (fest) = H_2SO_4 (fest) + u

setzt, so ergiebt sich für u:

$u = 193,8 - (103,6 + 70,6)$ . . . $= +19,6$ Cal.

[1]) Compt. rend. **123**, 1061—1063. — [2]) Daselbst, S. 998—1000.

Wenn man annimmt, dafs dieser Zahl auch die Bindungswärme des ersten Moleküls Wasser durch Selensäureanhydrid entspricht und sich dabei auf die früher aufgestellte Beziehung:

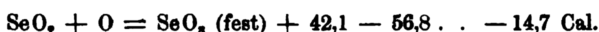


$$Se + O_4 + H_2 = H_2SeO_4 \ldots\ldots \quad 128{,}86 \text{ Cal.}$$

bezieht, so leitet sich daraus die unbekannte Bildungswärme des Selensäureanhydrids (x) ab, nach der Gleichung:

$$x = 128{,}86 + 3{,}45 - (70{,}6 + 19{,}6)\,. = 42{,}1 \text{ Cal.}$$

Dies ist also eine viel geringere Zahl als die Bildungswärme der selenigen Säure, wenn man von ihren Elementen ausgeht. So würde man erhalten:

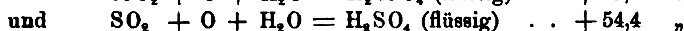


$$SeO_2 + O = SeO_3 \text{ (fest)} + 42{,}1 - 56{,}8 \,.\,. \quad -14{,}7 \text{ Cal.}$$

Aus dem grofsen absoluten Werthe dieser Zahl geht die endothermische Natur des Selensäureanhydrids, wenn man vom Selenigsäureanhydrid und Sauerstoff ausgeht, hervor und dies macht klar, warum man die Verbindung bis jetzt nicht hat isoliren können. Dieses Resultat liefs sich voraussehen, wenn man die Gleichungen



$$SeO_2 + O + H_2O = H_2SeO_4 \text{ (flüssig)} \,.\,. + 3{,}06 \text{ Cal.}$$



und $$SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4 \text{ (flüssig)} \,.\,. + 54{,}4 \text{ „}$$

vergleicht und dabei die geringe Beständigkeit des Schwefelsäureanhydrids bei der Einwirkung von Wärme berücksichtigt. Der endothermische Charakter der Verbindung SeO_3 giebt sich deutlich zu erkennen, wenn man Selensäuremonohydrat mit Phosphorsäureanhydrid behandelt; dabei erhitzt sich die Mischung, auch wenn man in der Kälte operirt und das Mischen sehr langsam ausführt. Wenn man aber das Selensäureanhydrid durch Anwendung von Wärme isoliren will, so erhält man auch bei Anwendung des Vacuums und der gleichmäfsigen Temperatur des Oelbades immer ein negatives Resultat, und zwar weil 1. das Selensäureanhydrid wenig flüchtig ist, und 2. weil es sich leicht in seine Bestandtheile Selenigsäureanhydrid und Sauerstoff zersetzt. Bis gegen 200° bemerkt man keine Einwirkung, dagegen beginnt bei 210 bis 220° eine lebhafte Sauerstoffentwicklung, die auch nicht aufhört, wenn man zu erwärmen aufhört. Dies entspricht dem Verhalten einer endothermischen Verbindung.

F. A. Gooch und W. S. Scoville. The reduction of selenic acid by potassium bromide in acid solution [1]). — In einer früheren Abhandlung wurde gezeigt, dafs Bromkalium in saurer Lösung als Reductionsmittel für Selen- und Tellursäure dienen kann, worüber in der vorliegenden Arbeit für Selensäure weitere Ver-

[1]) Chem. News 73, 285.

suche angeführt werden. Zu den Versuchen diente eine Selensäure, die wie früher[1]) durch Oxydation von reinem, weifsem, sublimirtem Selendioxyd durch Kaliumpermanganat hergestellt war. Mit Schwefelsäure und Bromkalium vermischt, macht Selensäure beim Erwärmen Brom frei, dessen Menge abhängt von der Säure- und Bromkaliummenge und der Kochdauer, sowie der Endconcentration der Flüssigkeit. Bei ihren Versuchen destillirten die Verfasser das Gemisch im Kohlensäurestrom und leiteten das freigemachte Brom in Jodkalium. Das freigemachte Jod wurde mit titrirter Thiosulfatlösung bestimmt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung: $H_2SeO_4 + 2HBr = H_2SeO_3 + H_2O + Br_2$. Wenn das Verhältnifs von Schwefelsäure, Bromkalium und Selensäure günstig gewählt wird, geht das freigemachte Brom schnell in das Destillat über und die Flüssigkeit wird farblos. Setzt man dann die Destillation weiter fort, so färbt sich der Rückstand wieder und das Destillat scheidet mehr Jod aus dem Jodkalium unter gleichzeitiger Abscheidung von Selen aus. Ist die Bromkaliummenge zu grofs, so hält die Mischung Brom so hartnäckig zurück, dafs keine Farblosigkeit eintritt; ist sie dagegen gering und die Schwefelsäuremenge ebenfalls gering, so schreitet die Reduction zu langsam fort. Das zur Reduction geeignetste Mengenverhältnifs ist 0,25 g oder weniger Selensäure, 20 ccm zur Hälfte verdünnte Schwefelsäure, 1 g Bromkalium. Das Anfangsvolumen des Gemisches beträgt 60 ccm, das Endvolumen 35 ccm. Unter diesen Verhältnissen ist die Methode für analytische Zwecke brauchbar.

F. A. Gooch und A. W. Peirce. Jodometrische Bestimmung der selenigen Säure und der Selensäure[2]). — Beim Kochen von seleniger Säure mit angesäuerter Jodkaliumlösung wird nicht so viel Jod frei, als wenn alles Selen reducirt würde. Dagegen gelingt es, die selenige Säure auf jodometrischem Wege zu bestimmen, wenn man ihre Lösung mit Jodkalium in gewogener Menge und einem Ueberschufs von Arsensäure versetzt und die Lösung so lange kocht, bis ihr Volumen von 100 ccm auf 35 ccm heruntergegangen ist. Dabei wird die selenige Säure vollständig zu Selen reducirt. Der Ueberschufs des Jodwasserstoffs wird durch die Arsensäure oxydirt, die dabei in arsenige Säure übergeht. Das Jod wird verflüchtigt. Man titrirt die arsenige Säure nach Zusatz von Kaliumbicarbonatlösung mit Normaljodlösung. Das verbrauchte Jod wird von der als Jodkalium zugesetzten

---

[1]) Chem. News 73, 273. — [2]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 249—253.

Menge Jod abgezogen, die Differenz entspricht der Jodmenge, welche durch die selenige Säure entbunden wird. Ist Selensäure zugegen, so mufs dieselbe zunächst in selenige Säure verwandelt werden. Anwendung von Salzsäure ist ausgeschlossen, weil sich Arsensäure verflüchtigen würde. Man versetzt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Bromkalium und kocht sie, bis sie, nachdem sie klar geworden war, sich wieder zu färben anfängt. Erst dann ist alle Selensäure in selenige Säure verwandelt. Darauf setzt man Arsensäure und Jodkalium hinzu und verfährt wie oben. Das Arsenbromür wird nicht verflüchtigt.

W. Muthmann und A. Clever. Ueber einige Verbindungen des Phosphors mit dem Selen [1]). — Verfasser haben im Anschlufs an ihre Arbeit über Verbindungen des Selens mit dem Arsen [2]) einige Selenophosphate und Selenophosphite dargestellt und untersucht. Sie geben zunächst einen kurzen Ueberblick über die einschlägige Literatur. Die Versuche wurden in analoger Weise ausgeführt, wie bei der Darstellung der Arsenverbindungen, denen die Phosphorverbindungen in ihren Eigenschaften sehr ähnlich sind. Sie sind gleichfalls sehr leicht zersetzlich durch Luft und Feuchtigkeit, zeigen jedoch ein besseres Krystallisationsvermögen als die Arsenverbindungen. Bei der Analyse der Verbindungen wurde die Substanz im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure oxydirt, wobei sich anfangs rothes Selen abscheidet, welches sich jedoch bei 100° schnell oxydirt. Die Masse wurde zur Trockne gebracht, mit Salzsäure aufgenommen und das Selen mittelst schwefliger Säure gefällt. Das Filtrat wurde abermals vollkommen abgedampft, mit Wasser aufgenommen und in dieser Lösung die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt. In einer zweiten Probe wurde nach Abscheidung des Selens die Phosphorsäure mittelst Eisenchlorid abgeschieden und das Alkali in bekannter Weise als Sulfat bestimmt. Schwefel wurde in einer anderen Probe nach der Oxydation als Baryumsulfat bestimmt. Die Wasserbestimmungen wurden direct gemacht durch Trocknen der mit Bleichromat gemischten Substanz in einem trocknen Luftstrom. Als Ausgangsmaterialien dienten Phosphorpentaselenid und -triselenid, die durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen von rothem Phosphor und Selen erhalten und sorgfältig getrocknet aufbewahrt wurden, da sie sich an der Luft unter Bildung von Selenwasserstoff zersetzen. Die Verbindungen mit den Alkalien entstehen im Allgemeinen leichter und krystallisiren

---

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 13, 191—200. — [2]) Daselbst 10, 117.

besser als die Arsenselenosalze und sind an reiner trockner Luft ziemlich beständig. Sowohl mit Ammoniak und Ammoncarbonat, wie mit Sulfid konnten Verbindungen erhalten werden, ferner Doppelverbindungen mit Magnesium, welche beim Arsen nicht entstanden. Auch die Alkalicarbonate reagiren mit den Phosphorseleniden ähnlich wie die Alkalien. Beim Eintragen von Phosphorpentaselenid, P_2Se_5, in concentrirte Kalilauge ohne Kühlung entstehen Selenkalium, Alkaliphosphate und viel Selenwasserstoff, dagegen bildet sich bei starker Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung ein Körper, der sich nicht von der Phosphorsäure, sondern von der phosphorigen Säure ableitet und nur drei Selen- und zwei Kaliumatome enthält; die gleiche Verbindung wurde aus dem Phosphortriselenid erhalten. Man verwendet am besten für diese Darstellung concentrirte Laugen, da die entstehenden Verbindungen in der Kälte darin unlöslich sind und so meist rein und schön krystallisirt erhalten werden können. Die erhaltenen Verbindungen lassen sich aus sehr starken Alkalilaugen ziemlich leicht umkrystallisiren. Zur Darstellung der fraglichen Verbindungen wird das Selenid unter Kühlung in das Alkali eingetragen, nach Beendigung der Reaction vorsichtig erwärmt, bis Alles gelöst ist, dann in concentrirter Alkalilauge oder auf festes Alkali filtrirt und stark abgekühlt. Die Krystalle lassen sich auf Thonplatten leicht trocknen. Einige von den Selenphosphorsäureverbindungen dürfen nicht über 70 bis 80° C. erwärmt werden, da sie sich sonst unter reichlicher Selenwasserstoffentwicklung völlig zu Phosphat zersetzen. Verfasser untersuchten folgende Verbindungen näher: *Kaliumtriselenophosphit*, $K_2HPSe_3 + 2^1/_2 H_2O$. In recht kalt gehaltene Kalilauge (5,0 g KOH in 10 bis 15 ccm Wasser) wurden allmählich 3,0 g gepulvertes Triselenid eingetragen, nach vollendeter Reaction wurde vorsichtig auf 75 bis 78° erwärmt, wodurch Alles gelöst wurde, abgekühlt und weiter wie oben verfahren. Die sich bildenden octaëdrischen Krystalle sind sehr schwach grünlich gefärbt und besitzen einen starken Diamantglanz; da sie Doppelbrechung zeigen, gehören sie nicht zum regulären System. An feuchter Luft zersetzen sich die Krystalle allmählich unter Selenabscheidung und Selenwasserstoffbildung. Die von zwei Präparaten, von denen eines aus Phosphortri-, das andere aus Phosphorpentaselenid hergestellt war, ausgeführten Analysen ergaben obige Formel. Die Lösung des Körpers in Wasser ist klar und leicht gelb gefärbt; sie reagirt neutral. In kaltem Wasser löst er sich schwer, in warmem dagegen leicht. Durch verdünnte Säuren wird Selenwasserstoff unter langsamer Selenabscheidung

entwickelt. Blei- und Silbersalze erzeugen bräunliche, Baryumsalze gelbliche, sich bald röthende Niederschläge. *Kaliumsulfoselenophosphit*, $2K_2S.P_2Se_3 + 5H_2O$. Wird erhalten wie das vorige Salz, wenn man statt Kalilauge Schwefelkaliumlösung anwendet. Die kleinen, fast farblosen Krystalle sind diamantglänzende, stark doppeltbrechende Octaëder. Die Verbindung ist in ihren Eigenschaften der vorigen ganz ähnlich, die Wasserlösung entwickelt jedoch beim Zusatz von Säuren neben Selenwasserstoff auch Schwefelwasserstoff. *Natriumoxyselenophosphat*, $Na_3PSe_3O + 10H_2O$. Wurde mit Natronlauge und Phosphortriselenid in derselben Weise erhalten, wie die beiden vorigen Salze, denen es auch in den Eigenschaften ähnlich ist. Die Verbindung krystallisirt in schwach grün gefärbten, langgestreckten, in Wasser leichter löslichen Prismen, die keinen Diamantglanz, wohl aber gerade Auslöschung bei starker Doppelbrechung zeigen. Die klare Wasserlösung zersetzt sich bald. Alle drei beschriebenen Verbindungen geben mit Ammoniak- und Magnesiamischung leicht Doppelsalze, die gut krystallisiren.

F. A. Gooch und A. W. Peirce. Methode zur Trennung des Selens vom Tellur durch die Verschiedenheit der Flüchtigkeit der Bromide [1]. — Wenn man Mengen bis zu 0,1 g Selendioxyd mit 20 ccm syrupöser Phosphorsäure vom spec. Gewicht 1,70, 1 g Bromkalium und so viel Wasser, dafs das Volumen der Flüssigkeit 50 ccm beträgt, so lange im Kohlensäurestrome kocht, bis das Volumen auf 15 ccm gesunken ist, so geht sämmtliches Selen als Tetrabromid über, und kann in einer mit Wasser beschichteten und geschüttelten Vorlage aufgefangen werden. Nur eine geringe Menge Selen scheidet sich in der Vorlage ab, und die entsprechende Menge Brom entweicht aus derselben. Versetzt man die Flüssigkeit in der Vorlage mit 1 g Jodkalium und 5 ccm Salzsäure und kocht sie, so entweicht Brom und kann zusammen mit der geringen Menge zuerst übergegangenen Broms in Jodkaliumlösung aufgefangen werden. Das entbundene Jod wird mit Thiosulfat gemessen und entspricht genau der vorhandenen Menge Selen. Unter den gleichen Bedingungen wird Tellur beim Erhitzen mit Phosphorsäure und Bromkalium nicht verflüchtigt, sondern bleibt in der ersten Kochflasche, während das Selentetrabromid ebenso übergeht, wie bei Abwesenheit von Tellur. Nur mufs man die Wände des Kochkolbens etwas erhitzen, um das vom Tellurtetrabromid mechanisch zurückgehaltene Selentetra-

[1]) Sill. Americ. J. 7 [4] 1, 181—185.

bromid überzudestilliren. Die Controlversuche ergeben befriedigende Uebereinstimmung der angewandten mit den gefundenen Mengen Selen, bei Gegenwart und Abwesenheit von Tellur.

Cabell Whitehead. Tellurium: seine Abscheidung aus Kupferrückständen nebst Bemerkungen über einige neue Reactionen [1]). — Die Gold- und Silbererze von Colorado in den Vereinigten Staaten enthalten viel Tellur, und dessen Gegenwart erschwert die Gewinnung der Edelmetalle, weil bei der Aufbereitung der Erze Verluste entstehen, und weil die tellurhaltigen Erze weder durch Amalgamirung noch durch chlorirendes Rösten oder durch das Cyanidverfahren zu gute gemacht werden können. Die Verhüttung der tellurischen Erze erfolgt meist durch Schmelzen mit Kupfererzen, wobei das Tellur mit den Edelmetallen in das Schwarzkupfer übergeht. Das Schwarzkupfer wird nach dem Bessemerverfahren behandelt, und das dabei entstandene Kupfer wird durch Elektrolyse gereinigt. Hierbei gehen Gold, Silber, Bleisulfat und Tellur in den Anodenschlamm über. Man kocht denselben mit 20 proc. Schwefelsäure unter Einblasen von Luft und bringt hierdurch das Kupfer gröfstentheils in Lösung. Der Rest des Kupfers wird durch Behandlung des Rückstandes mit Silbersulfatlösung entfernt, und der aus Gold, Silber, Tellur und Bleisulfat bestehende Rückstand wird durch Abtreiben auf einem Cementherde vom Blei befreit. Den Regulus erhitzt man mit Schwefelsäure, wobei das Tellur in unlösliche tellurige Säure verwandelt wird, während das Silber als Sulfat gelöst wird. Durch Ausziehen mit verdünnter Schwefelsäure trennt man die tellurige Säure vom Gold, und fällt aus der Lösung durch Tellurdioxyd oder Kupfer metallisches Tellur, welches durch Salzsäure vom Eisen, durch Cyankalium vom Selen befreit wird. Setzt man zu einer Lösung von Natriumtellurid Chlorammonium, so fällt die Hauptmenge des Tellurs als Dioxyd aus. Eine gewisse Menge eines durch Schwefeldioxyd fällbaren Elementes bleibt in der Lösung; der Verfasser hält es für möglich, dafs man nach diesem Verfahren von dem Tellur ein demselben vielleicht beigemengtes Element abscheiden kann. Durch Tellurwasserstoff kann man Tellur aus einer Lösung von Tellurchlorid, $TeCl_4$, niederschlagen. Beim Schmelzen von Tellur mit Aluminium entsteht eine spröde, braune Verbindung, Al_2Te_3, welche durch Wasser in Thonerde und Tellurwasserstoff zersetzt wird. In wässriger Lösung wird Tellurwasserstoff durch gelösten Sauerstoff schnell unter Abschei-

[1]) Americ. chem. J. 17, 849.

dung von Tellur oxydirt, während die Lösung in 95 proc. Alkohol gegen Sauerstoff beständig ist. Vom Kupfer kann man Tellur durch Elektrolyse einer cyankaliumhaltigen Lösung trennen, wobei das Tellur nicht an der Kathode haftet, sondern in Pulverform zu Boden fällt.

Stickstoff, Argon, Helium.

J. M. C. Paton. Die Menge der im Wasser enthaltenen Luft [1]). — Es wurde die Bedeutung und der Einflufs der im Wasser gelösten Luft auf den Betrieb von Dampfcondensatoren und Pumpen besprochen und auf den Mangel aufmerksam gemacht, dafs nur spärliche Angaben über den durchschnittlichen Gehalt von Quell- und Brunnenwasser an gelöster Luft vorliegen.

Hugo Erdmann. Ueber das Vorkommen von Ammoniakstickstoff im Urgestein [2]). — Verfasser hat bei Gelegenheit von Untersuchungen über Helium in einer Reihe von finnischen und skandinavischen Mineralien spectroskopisch Stickstoff nachgewiesen. Besonders auffallend war die Erscheinung bei zwei neuen Mineralien vom Ladoga-See, die im frischen Zustande untersucht wurden. Das eine derselben ist ein leberbraunes, sprödes, dem Polykras ähnliches Mineral, während das andere braunschwarze Mineral dem Euxenit ähnlich ist, einen muscheligen Bruch, metallischen Glasglanz und eine Härte von 6 besitzt. Beide Mineralien enthalten mehr oder minder grofse Mengen von seltenen Elementen. Bei der spectroskopischen Untersuchung gab das dem Polykras ähnliche Mineral ein helles und klares Stickstoff-, dagegen kein Heliumspectrum, während das dem Euxenit ähnliche Mineral neben den gelben und grünen Heliumlinien die Stickstofflinien nur in mäfsiger Helligkeit zeigte. Der Stickstoff war als Ammoniak vorhanden, das sich beim Erwärmen mit Natronlauge zu erkennen gab. Bei der quantitativen Bestimmung durch Destillation und Fällung mit Platinchlorid ergab sich der Ammoniakstickstoff im *Polykras* vom Ladoga-See zu

0,028 Proc. im frischen Zustande, und
$\left.\begin{matrix}0{,}004\\0{,}003\end{matrix}\right\}$ „ nach halbjährigem Lagern,

und im Euxenit vom Ladoga-See zu 0,005 Proc. Aus der Abnahme des Ammoniakstickstoffs beim Lagern geht hervor, dafs derselbe nicht nachträglich aus der Luft absorbirt wird. Möglicher

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 15, 419—420. — [2]) Ber. 29, 1710—1715.

Weise ist derselbe als Metallnitrid vorhanden und entweicht während des Lagerns an feuchter Luft als Ammoniak. Weitere Untersuchungen des Verfassers zeigten, dafs die Verbreitung des Ammoniakstickstoffs im nordischen Urgestein eine ganz allgemeine ist. Es wurde gefunden im

Columbit	von	Moss	0,007
Yttrotitanit	„	Arendal	0,018
Orthit	„	„	0,014
Ytterspath	„	Hitteroe	0,006
Euxenit	„	Arendal	0,002
Fergusonit	„	„	0,005
Gadolinit	„	Hitteroe	0,002
Aeschynit	„	„	0,004
Samarskit	„	?	0,004

Diese Zahlen können jedoch nur als Minimalwerthe gelten, weil die Mineralien nicht im frischen Zustande untersucht wurden. Da der Stickstoff im gebundenen Zustande in den Mineralien vorkommt, so glaubt Verfasser entgegen von anderer Seite [1]) geäufserter Ansicht, dafs auch das Helium gebunden in den Mineralien vorkommt und nicht nur „occludirt“. Welches Mineral die Gase bindet, mufs Verfasser dahingestellt sein lassen. Von anderen Mineralien wurden als ammoniakstickstoffhaltig befunden der Carnallit und Apophyllit. Verfasser fand im natürlichen Carnallit von Neu-Stafsfurt 0,010 bis 0,018 Proc. Ammoniakstickstoff. In dem rothen Carnallit kommen Einschlüsse von stickstoffhaltigem Wasserstoffgas vor, das vielleicht von einer Zersetzung von Eisenammoniumchlorür herrührt. Während aber die Stickstoffquelle des Carnallits eine untergegangene Meeresfauna ist, kann dies in den nordischen Urgesteinen nicht der Fall gewesen sein. Verfasser nennt diesen Stickstoff daher Urstickstoff und glaubt, dafs er für die Entstehung der Pflanzenwelt von grofser Bedeutung gewesen sei.

Berthelot. Ueber die Verbindung des freien Stickstoffs mit den Elementen des Schwefelkohlenstoffs [2]). — Unter dem Einflufs von Inductionsfunken oder von stillen elektrischen Entladungen absorbirt Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Quecksilber Stickstoff unter Bildung von Condensationsproducten unbekannter Art, aus denen sich durch Erwärmung kein Stickstoff regeneriren läfst. Unter den Reactionsproducten findet man Quecksilberrhodanid.

[1]) W. A. Tilden, Lond. R. Soc. Proc. 59, 218. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 7, 27—29.

P. L. Aslanoglou. Verbindung des atmosphärischen und chemischen Stickstoffs mit Metallen [1]). — Durch Erhitzung von Magnesium in Stickstoff wurden Producte erhalten, deren Gehalt an Stickstoff nur wenig von dem für die Formel Mg_3N_2 berechneten abwich. Kupfer, Eisen und Zink nehmen bei der Erhitzung im Stickstoffstrome keinen Stickstoff auf; nur Aluminium bildet eine kleine Menge Nitrid.

A. Rossel und L. Franck. Herstellung von Stickstoffverbindungen der Metalle direct durch Einwirkung der atmosphärischen Luft und Bildung von Ammoniak [2]). — Die Verfasser berichten über die älteren Beobachtungen von Richmann, Mallet, Winkler u. A. über die Bildung von Magnesiumnitrid aus Magnesium und Stickstoff und über die Arbeiten von Moissan (1893) über das Verhalten eines Gemenges von Calciumcarbid mit Magnesium beim Erhitzen an der Luft.

F. Hlavati. Erzeugung von Ammoniak oder Ammoniaksalzen aus dem Stickstoff der atmosphärischen Luft oder aus Verbrennungsgasen organischen Ursprungs [3]). — Man leitet ein Gemisch von Verbrennungsgasen mit Wasserstoff oder Wassergas in Gegenwart oder Abwesenheit von Wasserdampf durch glühende Kohle oder Coaks, und darauf durch Schichten von Titan, Rutil oder Titaneisen oder andere titanhaltige Substanzen und Platinschwamm oder Platinmohr oder überhaupt über indifferente poröse Körper, auf welchen sich Platin und Titan befinden, die in fein vertheiltem Zustande auf ihnen niedergeschlagen sind. Auch die Einwirkung des Inductionsstromes mit raschem Polwechsel will der Verfasser für die technische Gewinnung von Ammoniak aus atmosphärischem Stickstoff verwenden.

F. O. Matthiessen. Verfahren zur Ueberführung flüchtiger organischer Stickstoffverbindungen in Ammoniak mittelst Aluminat-Contactmassen [D. R. P. 89147] [4]). — Die Gase flüchtiger organischer Stickstoffverbindungen (z. B. vom Vergasen von Melasse-Endlauge) werden über glühende Contactkörper geleitet, die im Wesentlichen aus Alkali- oder Erdalkali-Aluminat bestehen und welche durch Erhitzen von Bauxit mit Schlempekohle und roher Pottasche oder calcinirter Soda gewonnen werden. Diese Contactkörper sind praktisch von unbegrenzter Dauer, weil sie die Kohlensäure der Gase nicht binden.

Julius Stoklasa. Studien über die Assimilation elementaren

---

[1]) Chem. News 73, 115—116. — [2]) Chemikerzeit. 20, 38. — [3]) Gastechniker 25, 6. — [4]) Ber. 29; Ref. 1021.

Stickstoffs durch die Pflanzen[1]). — Es wurden sowohl im freien Felde als im Vegetationshause zahlreiche Versuche darüber angestellt, ob die Leguminosen elementaren Stickstoff ohne Wurzelknöllchen zu assimiliren vermögen. Die Versuche mit Lupinus angustifolius im freien Felde ergaben, dafs bis zur Zeit der Blüthe die knöllchenfreien Pflanzen ebenso viel Stickstoff aufgenommen hatten, als die knöllchentragenden Pflanzen. Nur enthielten diese etwas mehr Stickstoff in der Wurzel, etwas weniger in Stengeln und Blättern. In sterilisirtem, nicht geimpftem Sande nahmen knöllchenfreie Pflanzen eine geringe Menge von Stickstoff auf, wovon der Verfasser einen Theil auf Stickstoffverbindungen der Luft zurückführt. Der sehr kleine Rest ist wahrscheinlich aus elementarem Stickstoff assimilirt worden. Wurde der sterilisirte Boden mit Lupinenboden geimpft, so trat eine sehr erhebliche Vermehrung der Assimilirung des Stickstoffs ein. Im nicht sterilisirten Boden, der eine gewisse Menge Stickstoffverbindungen enthielt, wurde durch Lupinen ohne Wurzelknöllchen gleich viel Stickstoff assimilirt, wie durch Lupinen mit Wurzelknöllchen. Der Verfasser nimmt an, dafs in beiden Fällen *elementarer* Stickstoff assimilirt worden ist. Durch Versuche über den Einflufs des Lichtes über die Assimilirung von Stickstoff folgert der Verfasser, dafs in den Knöllchen keine selbständige Assimilirung von Stickstoff stattfinde, vielmehr wird elementarer Stickstoff von den Blättern in Amide verwandelt, die dann in die Knöllchen geführt und dort unter der Einwirkung von Kohlenhydraten in Eiweifs verwandelt werden. Versuche mit Buchweizen führen den Verfasser zu der Ansicht, dafs das lebende Protoplasma der grünen Pflanzenzellen elementaren Stickstoff zu assimiliren vermöge.

C. N. Winogradski. Ueber die Assimilation des freien atmosphärischen Stickstoffs durch Mikroben[2]). — In eine Lösung, die im Liter 1 g phosphorsaures Kali, 0,5 g Magnesiumsulfat, 0,01 bis 0,02 g Chlornatrium, Ferrosulfat und Mangansulfat und 20 bis 40 g Dextrose enthielt, wurde etwas kohlensaurer Kalk gegeben und Gartenerde wurde eingeimpft. Die Culturen wurden unter Glasglocken gehalten, zu denen nur filtrirte, von Stickstoffverbindungen freie Luft Zutritt hatte. Es bildeten sich unter Gasentwicklung und Auftreten von Buttersäure drei Arten von Bacterien, von denen die eine ein Clostridium bildet. Diese Art, welche der Verfasser als Clostridium pasteurianum bezeichnet,

---

[1]) Landw. Jahrb. **24**, 827—863. — [2]) Ref. Zeitschr. russ. Pharm. **35**, 1—23.

wächst nur bei Ausschlufs von Sauerstoff, und assimilirt dabei elementaren Stickstoff, während sie den Zucker unter Entwicklung von Wasserstoff, Kohlensäure, Buttersäure und Essigsäure vergährt. Die beiden anderen Arten vermögen für sich bei Abwesenheit von Stickstoffverbindungen nicht zu leben; die eine ist aërob, die andere facultativ anaërob. Sind alle drei Arten vereinigt, so findet Vergährung des Zuckers und Assimilirung von elementarem Stickstoff auch an der Luft statt. Die Begleiter des Clostridiums nehmen also an der Synthese stickstoffhaltiger Körper keinen Antheil, sondern stellen nur für das Clostridium die Bedingungen der Anaërobiose her.

John Landie. Ueber den Stickstoff und seine Verbindungen bei der Destillation der Steinkohlen [1]). — Die verschiedenen Formen, in welchen der Stickstoff bei der Destillation der Steinkohlen auftritt, und die relative Menge dieser Stoffe bei verschiedenen Kohlensorten wird erörtert. Das Ausbringen an Ammoniak wird durch veränderte Destillation geändert; Kalkzusatz zu den Kohlen oder Einwirkung von Wasserdampf vermehren die Ausbeute, welche bei 60 Versuchen mit 15 Kohlensorten 1,9 bis 28,9 kg Ammoniumsulfat auf 1000 kg Kohle betrug.

J. Meikle in Glasgow. Ammoniak [2]). — Die bei der Destillation der Steinkohlen hinterbleibenden Coaks werden noch heifs mit überhitztem Wasserdampf und sodann mit einem Gemisch von Feuerungsgasen und Wasserdampf oder auch ausschliefslich mit dem letzteren Gemisch behandelt. Dabei werden Ammoniak, Cyanverbindungen etc. übergetrieben, welche in bekannter Weise getrennt werden.

Linde. Die Verflüssigung der Luft [3]). — Comprimirte Luft kühlt sich bei der Ausdehnung ab und die Temperatur sinkt um so tiefer, je niedriger die Temperatur der Luft vor der Ausdehnung war. Wenn man von comprimirter Luft von gewöhnlicher Temperatur ausgeht und die bei ihrer Ausdehnung erhaltene abgekühlte Luft dazu benutzt, die in Spiralröhren enthaltene comprimirte Luft abzukühlen, so wird bei deren Ausdehnung eine weitere Temperaturerniedrigung eintreten. Die ausströmende Luft tritt immer in einen Raum ein, in welchem sich die Spiralröhren befinden, die die comprimirte Luft der Ausströmungsöffnung zuführen. Dadurch wird es erreicht, dafs immer kältere comprimirte Luft an die Ausströmungsöffnung gelangt, bis die Temperatur so

[1]) Ref. Chemikerzeit. Rep. 20, 132. — [2]) Engl. Pat. 25173 vom 28. December 1894; Ref. Ber. 29, 523. — [3]) Pharm. Ztg. 1896, Nr. 7.

weit sinkt, dafs die Luft sich schon bei gewöhnlichem Druck verflüssigt. Es gelingt auf diesem Wege ohne Anwendung von Zwischensubstanzen, wie flüssigem Kohlendioxyd, Aethylen etc., flüssige Luft sogar in solchem Mafsstabe zu gewinnen, dafs an eine technische Verwendung derselben gedacht werden kann. Da der flüssige Stickstoff bei —193° siedet, also 9° tiefer als der bei 184° siedende Sauerstoff, so kann man durch die Verdunstung des Stickstoffs aus Luft nahezu reinen Sauerstoff gewinnen, der für viele technische Processe von grofser Bedeutung wäre.

A. W. Witkowski. Thermodynamische Eigenschaften der Luft[1]). — Es wurde der Ausdehnungscoëfficient von Luft bei der Erwärmung unter verschiedenen Drucken festgestellt und gleichzeitig wurde die Compressibilität der Luft bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Zwei Glaskugeln von genau bekanntem Volumen wurden gleichzeitig unter demselben Drucke mit Luft gefüllt; das eine Glasgefäfs war dabei von schmelzendem Eis umgeben, während das andere auf die Versuchstemperatur gebracht wurde. Darauf wurde die in jedem von beiden Gefäfsen enthaltene Luft unter gewöhnlichen Druck gebracht, und ihr Volumen und ihre Temperatur wurden gemessen. Man erhält daraus die Mengen der Luft in beiden Gefäfsen und somit, da die Capacitäten der Gefäfse bekannt sind, die Dichten der Luft, die bei gleichem Drucke verschiedene Temperaturen gehabt hatten. Sind die Dichten ϱ_1 und ϱ_2, so ist

$$\varrho_1 (1 + \alpha_{p_1 \vartheta} \vartheta) = \varrho_2,$$

wo ϑ die Temperatur in Celsiusgraden, $\alpha_{p_1 \vartheta}$ den Ausdehnungscoëfficienten zwischen 0° und ϑ° bedeutet. Der Ausdehnungscoëfficient steigt bei gegebenem Druck, wenn die Temperatur fällt. Er ist bei 20 Atmosphären und 100° 0,00383, bei demselben Druck und —103,5° 0,00410, bei —145° 0,00450. Bei gleicher Temperatur steigt der Ausdehnungscoëfficient mit dem Druck bis zu einem Maximum, um dann etwas zu sinken. Bei den höheren Temperaturen ist das Maximum nicht deutlich; bei + 100° steigt der Ausdehnungscoëfficient von 0,00375 bei 10 Atmosphären auf 0,00449 bei 120 Atmosphären. Bei —103,5° steigt der Coëfficient von 0,00410 bei 20 Atmosphären auf 0,00580 bei 110 Atmosphären, und fällt dann auf 0,00571 bei 130 Atmosphären. Die Isothermen der Ausdehnungscoëfficienten convergiren sämmtlich bei einer Atmosphäre bei 0,00367.

---

[1]) Phil. Mag. [5] **41**, 288—312.

Als Compressibilitätscoëfficienten bezeichnet der Verfasser den Werth von η in der Gleichung $pv = \eta . v_0$, wobei p und v Druck und Volumen einer bestimmten Menge Gas bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur bezeichnen, während v_0 das Normalvolumen derselben Menge Gas bei 0° und einer Atmosphäre bedeutet. Die Werthe von η fallen bei gegebenem Druck, wenn die Temperatur steigt. Bei gegebener Temperatur fallen die Werthe, wenn der Druck steigt, bis zu einem Minimum und steigen dann mit dem Druck. Die Werthe von η bei 100° steigen continuirlich mit dem Druck von 1,367 bei einer Atmosphäre bis 1,4065 bei 120 Atmosphären. Bei 0° ist η bei einer Atmosphäre 1,000, hat ein Minimum von 0,9680 bei 95 Atmosphären, und steigt dann bis 0,9738 bei 130 Atmosphären. Bei —103,5° ist η bei einer Atmosphäre 0,6202, hat bei 105 Atmosphären das Minimum von 0,3874 und steigt auf 0,3981 bei 130 Atmosphären. Die niedrigste Beobachtungstemperatur war —145°. Drückt man die Werthe, bei denen das Product vp ein Minimum hat, in Bruchtheilen der absoluten kritischen Temperatur und des kritischen Druckes aus, so erhält man für diese reducirten Drucke und Temperaturen eine Curve, die mit der von Wroblewski beim Kohlendioxyd und beim Methan gefundenen fast genau zusammenfällt.

Hofer[1]) beschrieb als erstes einer Reihe von elektrolytischen Vorlesungsexperimenten die Darstellung von Chlorstickstoff. Als Kathode dient ein Bleicylinder von 26 cm Umfang und 11 cm Höhe, als Anode ein aufgekräuseltes, rauh gemachtes Platinblech von 5,2 cm Länge und 2,6 cm Höhe. Beide sind durch einen beiderseits offenen Glas- oder Pergamentcylinder getrennt und tauchen ganz in bei 35° gesättigte, auf 40° erwärmte Chlorammonlösung ein. Auf der vom Cylinder umschlossenen Flüssigkeitsoberfläche des Anodenraums schwimmt eine dünne Terpentinschicht. Man benutzt eine Stromstärke von 10 bis 12 Ampère (entsprechend einer Stromdichte ND_{100} von 35 bis 45 Ampère) bei 7 bis 8 Volt. — Beim Stromschlufs treten sogleich die pelotonfeuerähnlichen Detonationen des Chlorstickstoffs ein.

Frederick D. Chattaway. The constitution of the so-called Nitrogen Jodide[2]). — Für den Jodstickstoff sind die verschiedensten Formeln aufgestellt worden, nämlich NJ_3, NJ, NH_2J, NHJ_2, NH_3NJ_3; einige wiederum haben angenommen, dafs sich die

[1]) Chemikerzeit. 20, 478—479. — [2]) Chem. News 74, 267; ausführlicher: Chem. Soc. J. 119, 1572—1583.

Verbindung von NH_3, andere von dem hypothetischen $H_3N:NH_3$ ableite. Alle Untersuchungen müssen in Wasser ausgeführt werden. Man kann daher die Substanz nicht in eine für die Analyse geeignete Form bringen. Am besten wird die Verbindung dargestellt durch Einwirkung einer Lösung von Jod in Jodkalium auf eine starke Lösung von Ammoniak, wodurch Jodstickstoff als weiches, schwarzes Pulver gefällt wird. Doch ist die Zusammensetzung nicht abhängig von der Art der Darstellung, vorausgesetzt, daſs das unverbundene Ammoniak, Jod und die verschiedenen Producte der Reaction sorgfältig entfernt werden. Bei der Zersetzung bilden sich auf ein Molekül Ammoniak zwei Atome Jod. Jodstickstoff ist immer als ein substituirtes Ammoniak aufgefaſst worden, weil sich viel Ammoniumjodid bildet, ferner bildet sich Ammoniumhypojodid u. s. w. Diese Annahme kann nicht richtig sein, weil sich bei der Zersetzung immer Ammoniak bildet und nie eine Sauerstoffverbindung des Stickstoffs, ferner weil die Substanz sich nur aus Ammoniak und nie aus Ammonsalzen bildet, etc. Bei der Zersetzung bilden sich stets Ammoniak und Jod, die entweder frei oder theilweise unter einander oder mit den zersetzenden Körpern verbunden auftreten können. Ein Ueberschuſs von Wasser zersetzt die Substanz bei Ausschluſs von Licht in Ammoniumjodid, -hypojodid, und freies Jod; dies erklärt das Verschwinden des Stickstoffs bei langem Auswaschen der Substanz, wobei schieſslich nur Jod zurückbleibt, und hierdurch scheinen die verschiedenen aufgestellten Formeln hinreichend erklärt zu werden. Kalium- und Natriumcarbonat zersetzen die Substanz leicht unter Bildung von Ammoniak, Jodid und Hypojodid oder beim Erhitzen von Ammoniak, Jodid und Jodat. Aehnlich wirken Bleijodid und Silberjodid. Säuren zersetzen die Verbindung unter Bildung von Jod und Ammoniak, mit welchem letzteren sie sich verbinden. Mit Salzsäure bildet sich zuerst Ammoniumjodid und Chlorjod. Alle Substanzen, welche mit Jod reagiren, bilden dieselben Verbindungen auch mit Jodstickstoff. Schwefelwasserstoff bildet unter Abscheidung von Schwefel Ammoniumjodid und Jodwasserstoffsäure, schweflige Säure bildet Jodwasserstoffsäure und Ammoniumsulfat. Natriumthiosulfat zersetzt die Verbindung zu Ammoniak, Natriumjodid und Natriumtetrathionat. Die niederen Oxyde des Arsens und Antimons werden in die höheren verwandelt unter Bildung von Ammoniak und Jodwasserstoffsäure. Kaliumcyanid entwickelt Ammoniak unter Bildung von Kaliumjodid und Jodcyan. Es wird also bei der Einwirkung von Ammoniak auf Jod nur eine Verbindung gebildet,

in welcher ein Atom Stickstoff mit zwei Atomen Jod verbunden ist. Ob die Formel NHJ_2 oder NH_3J_2 die richtige ist, kann nur durch sorgfältiges Studium aller Reactionen festgesetzt werden; den bis jetzt bekannten Eigenschaften entspricht am besten die Formel NH_3J_2.

S. Tanatar. Notiz über untersalpetrige Säure[1]. — Untersalpetrige Säure läfst sich aus der wässrigen Lösung durch Aether ausziehen. Wird der Aetherauszug mit einer schwachen, mit Natriumacetat versetzten Lösung von salpetersaurem Silber geschüttelt, so entsteht sofort der gelbe Niederschlag des untersalpetrigsauren Silbers. Untersalpetrige Säure löst sich nicht nur in feuchtem, sondern auch in absolut trocknem Aether. 0,7 bis 0,8 g untersalpetrigsaures Silber wurden in trocknem, über Natrium destillirtem Aether suspendirt und dann eine Lösung gasförmigen Chlorwasserstoffs in eben solchem Aether so lange zugesetzt, bis das gelbe Silbersalz vollständig weifs geworden war. Nach dem Verdunsten des ätherischen Filtrates an der Luft und nachher im Exsiccator blieb die freie Säure als gelbe Flüssigkeit zurück; die Säure kann unter Aether auch bei —190° C. nicht zum Erstarren gebracht werden. Wenn man die gelbe Säure in Wasser löst und salpetersaures Silber und Natriumacetat hinzusetzt, so scheidet sich ein reichlicher gelber Niederschlag von untersalpetrigsaurem Silber ab, der sich in verdünnter Salpetersäure vollkommen löst. Der Rest der dargestellten flüssigen Säure war am folgenden Tage vollständig verschwunden; entweder war er verdampft, oder er hatte sich in Wasser und Stickoxydul zersetzt. Verfasser stellte einen Theil des verwendeten untersalpetrigsauren Silbers her, indem er eine Lösung von 20 g Natriumnitrit und 20 g Baryumacetat in 500 ccm Wasser zwischen Platinelektroden elektrolysirte, wobei sich unlösliches krystallinisches untersalpetrigsaures Baryum bildete, das gesammelt, gut gewaschen und in möglichst wenig verdünnter Essigsäure gelöst wurde. Auf Zusatz von salpetersaurem Silber erhält man den charakteristischen gelben Niederschlag von untersalpetrigsaurem Silber. Die Ausbeute ist nur gering.

A. Hantzsch. Vorläufige Notiz über untersalpetrige Säure[2]. — Veranlafst durch die vorstehende Notiz von Tanatar theilt Verfasser mit, dafs in seinem Laboratorium auf seine Anregung Ludwig Kaufmann sich mit der untersalpetrigen Säure beschäftigt hat, und dafs es diesem nicht nur gelungen ist, die

[1]) Ber. 29, 1039. — [2]) Daselbst, S. 1394.

untersalpetrige Säure im festen Zustande zu gewinnen, sondern dafs er auch einen Ester derselben und das Ammoniumsalz $NH_4 . H . N_2O_2$ hat darstellen können.

George Defren. The presence of Nitrites in the Air[1]. — Verfasser giebt zunächst eine umfassende Literaturübersicht der Untersuchungen über die Verunreinigungen, namentlich die Nitrite, der Luft und bespricht die Angaben über die Giftwirkung der Exspirationsluft. Dafs Nitrite in der Zimmerluft existiren müssen, geht daraus hervor, dafs eine frisch bereitete Lösung, welche in 100 ccm reinem Wasser eine Mischung von 1 ccm Salzsäure (1 : 4), 2 ccm Sulfanilsäure und 2 ccm einer Lösung von salzsaurem Naphtylamin enthält, der Luft ausgesetzt in Folge Absorption der Nitrite der Luft schnell eine tiefrothe Farbe annimmt. Die Untersuchungen des Verfassers wurden ausgeführt in einem vorzüglich ventilirten Raume, in dem sich die Luft in sieben Minuten einmal erneuerte. 100 ccm reines, destillirtes, nitritfreies Wasser wurden in Porcellanschalen in den betreffenden Räumen verschieden lange Zeit aufgestellt. In den Räumen hielten sich drei Personen mehr oder minder lange auf und brannten Bunsenbrenner verschieden lange Zeit. Die Menge der absorbirten Nitrite wurde auf calorimetrischem Wege mit obigem Reagens bestimmt und verglichen mit einer Kaliumnitritlösung, welche in 1 ccm 0,0001 mg Stickstoff als Nitrit enthielt. Die absorbirten Mengen von Nitrit entsprachen folgenden Anzahlen von Cubikcentimetern vorstehender Natriumnitritlösung:

Versuchsraum	Das Wasser wurde aufgestellt zur Absorption 1	2	17	19 Stunden.
	Die absorbirten Nitritmengen entsprachen Cubikcentimetern obiger Nitritlösung			
1	2,5	3,5	—	57,2
2	3,5	8,5	—	72,7
3	8,0	13,5	84,2	—

Hieraus geht hervor, dafs 1. sogar in den bestventilirten Räumen, in denen Gas verbrannt wird, Nitrite vorhanden sind; 2. dafs ruhig hingestelltes Wasser Nitrite aus der Luft absorbirt; 3. dafs die Menge der absorbirten Nitrite fast proportional der Zeit der Einwirkung der Luft und der Arbeit und Gasverbrennung ist,

[1]) Chem. News 74, 230—231 und 240—241.

welche in dem Raume vorgenommen werden; 4. dafs beim Verbrennen von Leuchtgas stickstoffhaltige Bestandtheile desselben unvollständig zu Nitriten oxydirt werden. Verfasser bestimmte den Gehalt an Nitriten quantitativ in ähnlicher Weise, wie der Kohlensäuregehalt in der Luft bestimmt wird, indem er die Luft in grofse Flaschen von bekanntem Inhalt saugte, dann 100 ccm destillirtes nitritfreies Wasser zugab, und unter zeitweisem Schütteln 12 bis 24 Stunden stehen liefs, und dann das Wasser auf Nitrite wie oben prüfte. Es wurden je zwei Proben neben einander gemacht: a) im Versuchsraum 2 um 9 Uhr Morgens; der Raum war in der Nacht vorher unbewohnt und Flammen hatten nicht darin gebrannt; b) in dem Versuchsraum 1, in welchem 15 Lampen circa zwei Stunden gebrannt und drei Personen während des Tages gearbeitet hatten, um 3$^1/_2$ Uhr Nachmittags; c) im Versuchsraum 3 zur selben Zeit und unter denselben Verhältnissen, wie bei a; d) in demselben Versuchsraum an demselben Tage um 3$^1/_2$ Uhr Nachmittags, nachdem seit 9 Uhr acht Bunsenbrenner in demselben gebrannt und drei Personen gearbeitet hatten. Es wurden bei diesen Versuchen gefunden in 10000 Theilen Luft:

bei a	0,014	und	0,0138	Theile N_2O_3
„ b	0,0319	„	0,0315	„ „
„ c	0,0408	„	0,0456	„ „
„ d	0,0690	„	0,0707	„ „

Hiernach ist der Gehalt an Nitriten in der Luft sehr gering; er nimmt zu beim Verbrennen von Gas, bei der Gegenwart von Menschen. Dafs auch beim menschlichen Stoffwechsel Nitrite gebildet werden, geht hervor aus der starken Nitritreaction, welche Wasser giebt, in dem die Hände gewaschen waren. Bei fünf Minuten langem Durchblasen der Athmungsluft durch 100 ccm destillirtes Wasser zeigte sich keine Nitritreaction. Verfasser führt dies auf die Umwandlung der jedenfalls vorhandenen Nitrite zu Nitraten oder zu Stickstoff bei dem Durchleiten der Luft zurück, gerade so wie sich auch keine Nitrite im Wasser nachweisen lassen, wenn man einen Luftstrom durch Wasser leitet, dagegen wohl, wenn man das Wasser ruhig stehen läfst an der Luft. Es wurde auch bestimmt der Gehalt an Nitriten in der Luft vor und nach einem Regen durch Aufstellen von 100 ccm Wasser in Schalen. Es entsprach die Stärke der Reaction vor dem Regen 10 und 11 ccm, nach dem Regen 0,2 und 0,4 ccm obiger Kaliumnitritlösung. Es wird also die Luft durch den Regen von Nitrit fast befreit.

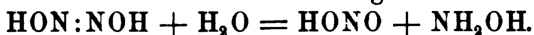
V. Thomas. Action du peroxyde d'azote sur quelques composés chlorés, bromés et jodés[1]. — Die Arbeit giebt die Resultate der Studien über die oxydirende Wirkung von Stickstoffdioxyd auf einige Halogenverbindungen. Wenn man Phosphorjodür (PJ_2) in Stickstoffdioxyd stark erhitzt, zersetzt es sich in Jod und Phosphorsäure. Zink- und Cadmiumjodid werden bei gewöhnlicher Temperatur unter Jodabscheidung in die Oxyde verwandelt. Zinkbromid destillirt ohne Zersetzung im Stickstoffdioxydstrome. Zinkchlorid und Cadmiumchlorid werden nicht angegriffen. Cadmiumbromid verhält sich wie Zinkbromid, doch beginnt bei höherer Temperatur eine Oxydation unter schwacher Bromabscheidung. Antimontrichlorid und -tribromid werden bei etwas erhöhter Temperatur unter Chlor- und Bromverlust leicht durch Stickstoffdioxyd in Oxychlorid und Oxybromid verwandelt. Diese amorphen Pulver können aber selbst bei Rothgluth nicht durch Stickstoffdioxyd in Oxyd verwandelt werden. Antimontrijodid dagegen wird bei beginnender Rothgluth in Oxyd verwandelt, welches in prismatischen Nadeln krystallisirt. Ferrichlorid absorbirt ebenso wie Wismuthchlorid in der Kälte Stickstoffdioxyd unter Bildung von Nitrochlorid. Diese Verbindung erhält man, wenn vollständig trocknes Stickstoffdioxyd verwendet wird, als ein homogenes gelbbraunes Pulver, welches durch Wasser vollständig in Ferrichlorid und Stickstoffdioxyd zersetzt wird. Dagegen ist es in trockner Luft und im Vacuum sehr beständig. In Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist die Verbindung unlöslich. Wasserhaltiger Aether und Alkohol zersetzen dieselbe schnell. Benzol färbt sich leicht gelb, während sich die Verbindung in eine schwarze Masse verwandelt. Hitze zersetzt die Verbindung. Die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung der Verbindung ist $Fe_2Cl_6 . 2NO_2$. Bei hoher Temperatur wird Ferrochlorid durch Stickstoffdioxyd vollständig in Oxyd übergeführt. Bleichlorid und -bromid werden durch Stickstoffdioxyd nur sehr wenig im geschmolzenen Zustande angegriffen; nach einiger Zeit bilden sich jedoch Oxysalze. Bleijodid wird schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell in Oxyd verwandelt. Kupferchlorid und -bromid werden beim Erhitzen im Stickstoffdioxydstrome schnell in Chlorür und Bromür verwandelt. Stickstoffoxyd wirkt ebenso. Die Verbindungen der Metalle, wie Quecksilber, Silber etc., deren Sauerstoffverbindungen wenig exothermisch sind, werden bei keiner Temperatur angegriffen.

A. Hantzsch und Ludwig Kaufmann. Zur Kenntnifs der

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1090—1092.

untersalpetrigen Säure[1]). — Von den Methoden zur Darstellung der Säure erwies sich am geeignetsten die Reduction von Natriumnitrit mit Natriumamalgam bei tiefer Temperatur und bei beständigem grofsen Ueberschufs an Natriumnitrit und an freiem Alkali. Das bei der Reduction entstehende Hydroxylamin wird durch Zusatz von Quecksilberoxyd entfernt. Das Filtrat wird durch Salpetersäure genau neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt, wobei reines Silberhyponitrit, $Ag_2N_2O_2$, ausfällt. Das Salz explodirt bei 150° nicht und wird im directen Sonnenlicht gelbgrün bis schwarz. Die Ausbeute beträgt 6 bis 7 Proc. der theoretischen. Die freie untersalpetrige Säure erhält man krystallisirt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in wasserfreien Aether, Eintragen von überschüssigem Silberhyponitrit, Filtriren und Verdunsten des Aethers bei Ausschlufs von Wasserdampf. Die in weifsen Krystallblättchen ausgeschiedene Säure ist so unbeständig, dafs sie nicht analysirt werden konnte. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Die wässrige Lösung zerfällt schon bei 25° sehr heftig, ist aber bei 0° ziemlich beständig. Durch Eintragen von überschüssigem, unlöslichem Silberhyponitrit in Salzsäure bekannten Gehaltes wurde eine Lösung für die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung hergestellt. Aus letzterer ergiebt sich, dafs der Säure die Formel $N_2O_2H_2$ zukommt, wobei die auf anderem Wege bestätigte Annahme gemacht wird, dafs die Säure sehr wenig elektrolytisch dissociirt ist. Beim Titriren mit Barytwasser tritt neutrale Reaction gegen Phenolphtaleïn ein, wenn die Hälfte des Wasserstoffs durch Baryum ersetzt ist. Die Säure verhält sich hierin also analog der Kohlensäure. Das saure Mononatriumhyponitrit wird allmählich in Stickoxydul und Aetznatron gespalten.

Reine untersalpetrige Säure spaltet zunächst aus Jodkalium kein Jod ab. Nach einiger Zeit erfolgt aber die Abspaltung, die allmählich immer intensiver wird. Diese Reaction, sowie eine Salpetersäurereaction des in concentrirter Schwefelsäure gelösten Silberhyponitrits gegen Diphenylamin oder Ferrosulfat beweist, dafs die salpetrige Säure nicht nur in Stickoxydul und Wasser, sondern auch zum Theil unter Bildung von salpetriger Säure zerfällt. Hydroxylamin tritt bei dem Zerfall nicht auf; folglich erfolgt derselbe nicht nach der Gleichung:



$$HON:NOH + H_2O = HONO + NH_2OH.$$

[1]) Ann. Chem. 292, 317—340.

Dagegen liefs sich aufser der salpetrigen Säure auch Ammoniak nachweisen, und das deutet darauf, dafs vielleicht zunächst durch Spaltung der Aldehyd der salpetrigen Säure O : NH entsteht, welcher, wie viele Aldehyde, in die entsprechende Säure unter Reduction eines Theiles des Aldehydes übergeht:



$$3HNO = NH_3 + N_2O_3.$$

Leitet man in die trockne, ätherische Lösung der untersalpetrigen Säure Ammoniak, so scheidet sich das saure Ammoniumhyponitrit, $NH_4HN_2O_2$, in Krystallen aus. Ein neutrales Salz wurde nicht erhalten. Das saure Salz schmilzt bei 64 bis 65° unter stürmischer Zersetzung. Einen gut krystallisirten Ester der untersalpetrigen Säure erhält man durch Eintragen von Silberhyponitrit in eine ätherische Lösung von Benzyljodid. Das Benzylhyponitrit, $C_6H_5CH_2ON.NOCH_2C_6H_5$, giebt die der Formel entsprechende Analysenzahl und Gefrierpunktserniedrigung. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Ligroin schwer löslich, schmilzt bei 42 bis 43° unter Zersetzung und Bildung von so viel Stickstoff, als der Gleichung entspricht:



$$C_6H_5CH_2ON:NOCH_2C_6H_5 = C_6H_5CH_2OH + C_6H_5CHO + N_2.$$

Da der Zerfall der untersalpetrigen Säure nicht glatt in Wasser und Stickoxydul erfolgt, sondern unter Eintritt von Nebenreactionen, konnte keine einer monomolekularen Reaction entsprechende Constante für die Geschwindigkeit dieser Zersetzung ermittelt werden. Die Leitfähigkeit der freien Säure ist sehr klein, nimmt aber allmählich während der Bestimmung zu, weil die Säure durch die Wechselströme zersetzt wird. Das Natriumhyponitrit ist nach den Leitfähigkeitsbestimmungen in den Lösungen stark hydrolytisch gespalten. Das der untersalpetrigen Säure isomere Nitramid, H_2NNO_2, hat gleiches Molekulargewicht wie untersalpetrige Säure, und unterscheidet sich von ihr namentlich durch die constante Leitfähigkeit, die kleiner ist als die der untersalpetrigen Säure. Eine Umlagerung des Nitramids in die untersalpetrige Säure ist nicht gelungen.

A. Hantzsch. Zur Isomerie der Verbindungen $N_2O_2H_2$ [1]. — Der Verfasser glaubt, dafs Structurisomerie bei anorganischen Verbindungen nicht vorkommt. Die Verschiedenheit des Nitramids von der untersalpetrigen Säure ist wahrscheinlich auf Stereoisomerie zurückzuführen. Das Nitramid hat wahrscheinlich die

---

[1]) Ann. Chem. 292, 340—358.

Structur $\begin{matrix} HO.N \\ \| \\ HO.N \end{matrix}$, während der untersalpetrigen Säure die Antistructur $\begin{matrix} HO.N \\ \| \\ N.OH \end{matrix}$ zukommt.

Paul Sabatier und J. B. Senderens. Untersuchungen über die Stickoxyde: Stickoxyd, Stickoxydul, Stickstoffdioxyd [1]). — Es wurde die oxydirende Einwirkung von Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoffdioxyd auf Metalle und auf niedrige Oxyde geprüft, und mit der Oxydation durch den Luftsauerstoff unter den gleichen Bedingungen verglichen. Das Ergebnifs der bei etwa 500° vorgenommenen Versuche ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

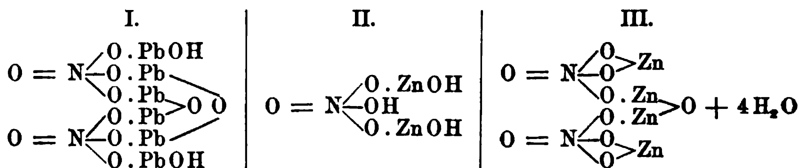
	N_2O	NO	NO_2	Luft
Pb	PbO	PbO	Basisches Nitrat	PbO und Pb_3O_4
Fe (reductum)	Fe_2O_3	FeO	Fe_2O_3	Fe_2O_3
Co „	CoO	CoO	Co_4O_5	Co_3O_4
Ni „	NiO	NiO	NiO	NiO
Cu „	Cu_2O	Cu_2O	CuO	CuO
SnO	SnO_2	SnO_2	SnO_2	SnO_2
Cu_2O	Cu_2O	Cu_2O	CuO	CuO
MnO	Mn_3O_4	Mn_3O_4	Mn_2O_3	Mn_2O_3
Mo_2O_3	MoO_2	MoO_2	MoO_2 und MoO_3	MoO_3
UO_2	UO_2 und U_2O_5	U_2O_5	Basisches Nitrat	U_3O_8
Va_2O_3	Va_2O_3	Va_2O_3	Va_2O_5	VaO_2 und Va_2O_5
WO_2	W_2O_5	W_2O_5	W_2O_5 und WO_3	WO_3 und W_2O_5
PbO	PbO	PbO	Nitrat	Pb_3O_4

Stickoxyd übt auf manche höhere Oxyde reducirende Einwirkung aus. So wird Chromtrioxyd zu Chromdioxyd, Silberoxyd schon bei 170° zu Silber, Mangandioxyd bei 400° zu Mn_2O_3, Bleidioxyd bei 315° zu Bleioxyd reducirt; das Bleioxyd geht hierbei in Nitrat über. Natriumsuperoxyd und Baryumsuperoxyd geben mit Stickoxyd die Nitrite. Kupferoxyd, Eisenoxyd, Zinndioxyd, Titandioxyd, Vanadiumpentoxyd, sowie die Trioxyde von Molybdän, Wolfram und Uran werden bei 500° von Stickoxyd nicht angegriffen. Durch Eisen und Zink wird Stickoxyd in Gegenwart von Wasser nicht nur zu Stickoxydul, sondern auch zu Stickstoff reducirt. Auch Stickoxydul wird in wässriger Lösung durch Zink und Eisen in Stickstoff umgewandelt. Es gelang nicht, Additionsverbindungen von Stickoxyd mit frisch reducirten Metallen darzustellen; wohl aber konnten sogenannte Nitrometalle erhalten

[1]) Ann. chim. phys. [7] 7, 348—415.

werden, d. h. Verbindungen von Kupfer, Eisen, Nickel und Kobalt mit Stickstoffdioxyd. Diese Verbindungen zerfallen ziemlich leicht in die freien Metalle und Stickstoffdioxyd, das in einem secundären Procefs nur theilweise auf die Metalle oxydirend wirkt. Diese Nitrometalle entstehen durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf die fein vertheilten, frisch reducirten Metalle bei gewöhnlicher Temperatur; die Formeln der Verbindungen sind Cu_2NO_2, Co_2NO_2 und Ni_4NO_2. Die Zusammensetzung des Nitroeisens konnte nicht ermittelt werden, weil die Verbindung sich sehr leicht unter Entflammung zersetzt.

Athanasesco. Recherches sur les nitrates basiques[1]. — Das *Hexableinitrat*, $N_2O_5 . 6 PbO . H_2O$, das, wie Verfasser in einer früheren Mittheilung[2]) zeigte, nicht durch dreiwöchentliches Digeriren von neutralem Bleinitrat mit einem Ueberschufs von Ammoniak erhalten werden konnte, liefs sich auf diese Weise auch nicht erhalten, wenn die Einwirkung ein Jahr lang dauerte. Dagegen konnte die Bildung dieses Nitrats nachgewiesen werden, wenn man ein Jahr lang concentrirtes Ammoniak nicht mit dem neutralen, sondern dem basischen Nitrat, $NO_3 . PbOH$, welches durch Kochen einer neutralen Bleinitratlösung mit Bleiglätte erhalten war, digerirte. Es bilden sich alsdann kleine glänzende Krystalle, die unlöslich und unzersetzbar durch Wasser sind, sich aber leicht in Säuren lösen. Unter dem Einflufs der Wärme verlieren sie bei 180° ihr Wasser und zersetzen sich bei 200°. Die Analyse, welche nach der in der vorigen Arbeit angegebenen Methode ausgeführt wurde, ergab die obige Zusammensetzung. Wenn man das Wasser als Constitutionswasser annimmt, kann man der Verbindung die folgende Formel (I) geben:



Basisches Zinknitrat erhielt Verfasser beim Erhitzen einer Lösung von 2 Thln. neutralem Zinknitrat in 1 Thl. Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 310°. Es bilden sich in einigen Stunden kleine, perlmutterglänzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnten Säuren sind, ihr Wasser bei 180° verlieren und sich oberhalb 200° zersetzen. Die Analyse ergab die Zu-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1078—1081. — [2]) Daselbst 13, 175.

sammensetzung $NO_3H.2ZnO.H_2O$, als deren rationelle Formel man sich, wenn man das Wasser als Constitutionswasser annimmt, die obige Formel II denken kann. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man bei obiger Darstellungsweise etwas Zinkoxyd zusetzt. Dagegen haben die weifsen, amorphen Fällungen, welche man durch unvollständige Fällung neutraler Zinknitratlösungen verschiedener Concentration mit wechselnden Mengen Ammoniak erhält, eine wechselnde Zusammensetzung, da sie wahrscheinlich Gemische verschiedener basischer Nitrate sind. Ein basisches *Tetrazinknitrat*, $N_2O_5.4ZnO.4H_2O$, erhielt Verfasser beim eintägigen Kochen einer neutralen Zinknitratlösung (1 : 1) mit metallischen Zinkstückchen. Nach dem Filtriren der kochenden Lösung schieden sich bis zum folgenden Tage feine weifse Nadeln ab, die durch Filtriren oder Abpressen mit Filtrirpapier von der Flüssigkeit getrennt wurden. Bei 130° verlieren sie ihr Wasser, das deshalb als Krystallwasser angesehen werden darf. Oberhalb 180° zersetzen sie sich. Wasser verändert die Krystalle leicht. Man kann der Verbindung, deren Analyse die obige Zusammensetzung ergab, die rationelle Formel III geben.

Geo O. Higley und W. E. Davis. Die Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure. 3. Die Reduction von Salpetersäure durch Silber [1]. — Bei der Einwirkung von Silber auf Salpetersäure verschiedener Concentration bei etwa 70° entsteht nie Stickoxydul oder freier Stickstoff. Die Menge des Stickstoffdioxyds ist um so gröfser, je concentrirter die Säure ist; aus verdünnteren Lösungen wird hauptsächlich Stickoxyd entwickelt.

V. Thomas. Sur l'absorption de l'oxyde nitrique par le bromure ferreux [2]. — Es wurde berichtet über die Bestimmung der Menge von Stickstoffoxyd, die durch Ferrobromid in wässriger Lösung absorbirt wird. Die Lösung des Ferrobromids, welche sorgfältig vor dem Zutritt der Luft geschützt wurde, befand sich in einer tarirten Gaswaschkugel. Nachdem die Luft vollständig durch Wasserstoff oder Kohlensäure verdrängt war, wurde das Stickstoffoxyd hindurchgeleitet. Etwa mit den nicht absorbirten Gasen aus der Eisenlösung fortgeführtes Wasser wurde in einem tarirten U-Rohr von mit Schwefelsäure getränkten Bimssteinstückchen aufgefangen. Verfasser fand, dafs die absorbirte Stickoxydmenge bei einer Temperatur unter 10° der Bildung einer Verbindung $3Fe_2Br_4.4NO$, dagegen oberhalb 10°, nämlich bei

[1] Ref. Chem. Centr. **67**, II, 466; nach Americ. chem. J. **18**, 587—590. — [2] Compt. rend. **123**, 943—945.

15 bis 16°, einer Verbindung $Fe_2Br_4.NO$ entspricht. Diese Resultate für Ferrobromid stimmen überein mit den Beobachtungen von Gay über die Absorption von Stickstoffoxyd durch Ferrosulfat, Ferroammoniumsulfat und Ferrochlorid. In einer späteren Mittheilung soll gezeigt werden, dafs unter geeigneten Verhältnissen man in ätherischer Lösung, ebenso wie mit dem Chlorür, eine feste, vollkommen krystallinische Verbindung des Bromürs erhalten kann.

Siemens & Halske, Berlin. Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff mittelst dunkler elektrischer Entladung. D. R.-P. Nr. 85103 vom 3. Aug. 1894[1]. — Die Bildung von Salpetersäure aus Luft bezw. einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff unter dem Einflusse der dunklen elektrischen Entladung wird sehr gefördert, wenn man den vorher gut getrockneten Gasen noch ebenfalls gut getrocknetes Ammoniakgas zumischt; es schlägt sich dann festes salpetersaures Ammoniak an den Wänden des Apparates nieder. Die Wirkung wird noch verstärkt, wenn man die Luft vor deren Eintritt in den Raum der dunklen Entladung ozonisirt hat.

R. Main in Stevensten und W. Donald in Saltcoats. Traitement des nitrates pour la préparation de l'acide nitrique et l'obtention de produits accessoires[2]. E. P. Nr. 23819 vom 12. Dec. 1893. — Verfasser erhitzen in einem Muffelofen ein Gemisch von Natriumnitrat und Mangansuperoxyd. Die dabei entweichenden nitrosen Dämpfe werden in einem Thurme aufgefangen, in dem sie fein vertheilter Salpetersäure begegnen und sich bei der Berührung mit der Luft oxydiren. Aus der so erhaltenen Lösung wird mit concentrirter Schwefelsäure die Salpetersäure abdestillirt; die dabei sich entwickelnden nitrosen Dämpfe werden in den Thurm geleitet. Das feste Product der Reaction ist ein Gemisch oder eine Verbindung von Aetznatron und Manganoxyd. Indem man dasselbe mit Wasser behandelt und in die Lösung einen Dampf- und Luftstrom hineinleitet, erhält man eine Aetznatronlösung, während das Manganoxyd zu Superoxyd regenerirt wird.

L. G. Paul. Darstellung von Alkalinitrit. D. R.-P. Nr. 89441 vom 9. April 1896[3]. — In einer gufseisernen Pfanne werden 50 kg Natriumnitrit und etwa 12 kg festes Aetznatron (70 Proc. Na_2O enthaltend) geschmolzen. Zu der Schmelze wird unter

[1]) Patentbl. 17, 176. — [2]) Monit. scientif. [4] 10, 168. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 668.

ständigem Umrühren gepulverter Schwefel (etwa 3,5 kg) in kleinen Posten hinzugesetzt, wobei man die Temperatur so regelt, daſs die Schmelze in gleichmäſsig ruhigem Flusse bleibt, dann fügt man noch 12 kg Aetznatron und wie vorher noch 3,5 kg Schwefel hinzu. Um die Reduction zum Abschluſs zu bringen, erhitzt man die Schmelze etwas höher, wodurch sie dünnflüssig und schlieſslich klar wird. Von Zeit zu Zeit genommene Proben werden in bekannter Weise auf Nitrit geprüft. Die Reduction ist beendet, wenn der Procentgehalt der Schmelze an Natriumnitrit nicht mehr zunimmt.

Wyndham R. Dunstan & Ernest Goulding. The hydriodides of hydroxylamine [1]). — Verfasser haben in einer früheren Abhandlung [2]) gezeigt, daſs Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Ueberschuſs von Hydroxylamin in Methylalkohol unter Wärmeentwicklung reagirt. Beim Verdunsten schied sich das Hydroxylaminhydrojodid $(NH_2.OH)_3, HJ$ neben Trimethylhydroxylaminhydrojodid aus, die durch Lösen in Methylalkohol und fractionirte Fällung durch Aether getrennt wurden. Bei weiterem Eindampfen der übrig gebliebenen Lösung fiel ein zweites Hydrojodid, nämlich $(NH_2.OH)_2, HJ$, aus. Dieselben Hydroxylaminhydrojodide werden erhalten bei der Wechselwirkung von Hydroxylamin auf Aethyljodid. Welches der beiden Salze auskrystallisirt, hängt von der angewandten Hydroxylaminmenge ab. Dagegen konnte das normale Salz, $NH_2.OH.HJ$, nicht unter obigen Verhältnissen dargestellt werden. Wurde nur so viel Hydroxylamin in Methylalkohol mit der wässrigen Jodwasserstoffsäure gemischt, als obiger Verbindung entspricht, so wurde alsbald Jod ausgeschieden und beim Eindampfen oder Trocknen über Schwefelsäure schritt die Zersetzung weiter fort. Auch durch Einwirkung von Hydroxylaminhydrosulfat, $(NH_2.OH)_2.H_2SO_4$, auf Calcium-, Baryum- oder Kaliumjodid konnte die Verbindung nicht erhalten werden. Trihydroxylaminhydrojodid, $(NH_2.OH)_3.HJ$, bildet dünne Krystallblättchen, die in trockner Luft beständig sind, in feuchter aber allmählich unter Verlust von Hydroxylamin zerflieſsen. Es ist löslich in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, aber unlöslich in Aether. Beim Umkrystallisiren aus heiſsem Methylalkohol oder besonders aus Wasser verliert es allmählich Hydroxylamin unter Bildung der Dihydroxylaminverbindung. Diese Zersetzung wird jedoch vermieden, wenn der Flüssigkeit etwas freies Hydroxylamin zugesetzt wird. Das Salz reagirt gegen Lackmus sauer und ist

[1]) Chem. Soc. J. 69, 839—842. — [2]) Daselbst 65, 138.

ein kräftiges Reductionsmittel. Wenn es auf ca. 100° erhitzt wird, zersetzt es sich plötzlich in Stickstoff, Wasser und Ammoniumjodid, welch letzteres zurückbleibt nach der Formel:



$$(NH_2 . OH)_3 . HJ = NH_4J + N_2 + 3 H_2O.$$

Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet für $(NH_2 . OH)_3 . HJ$
NH_3O =	43,7 Proc., 43,59 Proc. 43,8 Proc.	43,6 Proc.
J =	55,7 „	55,9 „

Jod wurde hierbei als Silberjodid bestimmt, und das Hydroxylamin durch eine wässrige eingestellte Jodlösung bei Gegenwart von Magnesia. — *Dihydroxylaminhydrojodid*, $(NH_2 . OH)_2 . HJ$. Es bildet sich, wenn nur ein wenig mehr, als die berechnete Menge Hydroxylamin vorhanden ist oder beim Verdampfen der Mutterlaugen des obigen Salzes. Die Krystalle, welche äufserlich denen der Trihydroxylaminverbindung gleichen, zerfliefsen schneller in feuchter Luft. Beim Umkrystallisiren aus Wasser wird Jod frei. Es ist etwas leichter löslich in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol als das erste Salz, und gleichfalls in Aether unlöslich. Am besten wird es aus heifsem Methylalkohol umkrystallisirt, obgleich auch hierbei eine schwache Zersetzung stattfindet. Es reagirt gleichfalls sauer und ist ein kräftiges Reductionsmittel. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(NH_2 . OH)_2 . HJ$
NH_3O =	34,5 Proc., 33,9 Proc. 33,4 Proc.	34,02 Proc.
J =	66,7 „	65,45 „

Die Verbindungen haben in ihrer Molekularstructur, die kaum erklärlich ist, vielleicht einige Aehnlichkeit mit der von einem der Verfasser [1]) beschriebenen Verbindung von Formaldoxim mit Salzsäure, $(CH_2NOH)_3 . HCl$. Die Unbeständigkeit der normalen Verbindung, $(NH_2OH) . HJ$, im Vergleich zur entsprechenden Chlorwasserstoffverbindung rührt vielleicht von der reducirenden Wirkung des Jodwasserstoffs auf das Hydroxylaminmolekül her. Von den Hydroxylaminhydrochloriden hat Lossen [2]) aufser dem normalen Salz, $NH_2 . OH . Cl$, die beiden Verbindungen $(NH_2 . OH)_2 . HCl$ und $(NH_2 . OH)_3 . 2 HCl$ beschrieben. Verfasser halten den Beweis für die Existenz des letzten Salzes seitens Lossen nicht einwandsfrei für erbracht. Die entsprechende Jodwasserstoffverbindung konnten sie nicht darstellen.

---

[1]) Dunstan und Bossi, Chem. Soc. J. **65**, 55. — [2]) Ann. Chem. **160**, 242.

Edward Divers und Tamasesa Haga. Economical preparation of Hydroxylamine sulphate [1]. — Eine concentrirte Lösung von 2 Mol. käuflichem Natriumnitrit (mit 95 Proc. $NaNO_2$) und 1 Mol. Natriumcarbonat wird bei — 2 bis 3° unter ständiger Bewegung mit Schwefeldioxyd bis zur eben sauren Reaction behandelt, wodurch das Nitrit vollständig in Oximidosulfonat verwandelt wird. Dieses wird durch Erwärmen mit einigen Tropfen Schwefelsäure unter Temperaturerhöhung zu Oxyamidosulfonat und saurem Natriumsulfat hydrolysirt. Die Lösung dieses Salzgemisches wird zwei Tage auf 90 bis 95° gehalten und hierdurch alles Oxyamidosulfonat zu Hydroxylaminsulfonat und saurem Natriumsulfat hydrolysirt. Die Menge des sich gleichzeitig bildenden Ammonsalzes ist nur sehr gering. Wendet man zur Hydrolyse Siedehitze an, so wird ein Drittel des Hydroxylamins zerstört, während bei niedrigerer Temperatur die Hydrolyse zu lange Zeit erfordert. Nachdem alles Sulfonat hydrolysirt ist, was man durch Kochen des Filtrats der mit einem Ueberschufs von Chlorbaryum versetzten Lösung mit Kaliumchlorat erkennt (bei vollständiger Umwandlung bleibt die Lösung klar), wird die Lösung unter Verwendung von Methylorange als Indicator mit Natriumcarbonat neutralisirt und auf das $10^1/_2$- bis 11 fache der verwendeten Natriumnitritmenge eingedampft. Beim Abkühlen auf 0° oder darunter krystallisirt Natriumsulfat aus, während aus der Mutterlauge nach weiterem hinreichenden Einengen Hydroxylaminsulfat auskrystallisirt. Man erhält so auf 10 Thle. verwendetes Nitrit ungefähr 9 Thle. rohes Hydroxylaminsulfat, das durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Das Hydroxylaminsulfat ist gut krystallisirbar, nicht hygroskopisch und löslich in $^3/_4$ Thln. Wasser von 20°.

S. Tanatar [2] berichtete über fumarsaures Hydroxylamin und dessen Zersetzungsproducte. — Er erhielt das *fumarsaure Hydroxylamin* durch Zusammengiefsen kalter concentrirter Lösungen von fumarsaurem Kalium und Hydroxylaminchlorhydrat in äquivalenten Mengen. Dasselbe bildet glänzende, nadelförmige Krystalle, welche nach Messungen von Sidorenko dem monoklinen Systeme angehören. Es kommen vorwiegend die Formen ∞P, $0P$, $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$, $\bar{P} \infty$, $\bar{P} \infty$ vor. Das Salz (1 Thl.) löst sich bei 15° in 18 Thln. Wasser, in Alkohol ist es schwer löslich, doch aus heifsem Alkohol umkrystallisirbar. Beim Verdampfen des Salzes in wässriger Lösung auf dem Wasserbade zersetzt es sich unter Kohlensäureentwicklung, wobei es, neben anderen noch nicht näher

[1] Chem. Soc. J. 69, 1665—1666. — [2] Ber. 29, 1477.

untersuchten Zersetzungsproducten Asparaginsäure liefert, welche sich ihrerseits wieder in inactive Aepfelsäure überführen läfst. Diese Reaction bietet wieder die Möglichkeit, von der activen Aepfelsäure oder Fumarsäure ausgehend, zu der inactiven Aepfelsäure zu gelangen.

Angelo Angeli. Ueber das Nitrohydroxylamin[1]). — Während nach den Methoden von Franchimont, Thiele und Bamberger Nitroderivate der Amine, in denen die Nitrogruppe an den Ammoniakstickstoff gebunden ist, nur in saurer Lösung erhalten werden können, gelingt es dem Verfasser, auch in alkalischer Lösung zu arbeiten, indem man bei Gegenwart von Natriumalkoholat die Ester der Salpetersäure auf das Amin einwirken läfst. Als 1 Mol. salzsaures Hydroxylamin in alkoholischer Lösung mit 3 Mol. Natrium versetzt wurde und die vom ausgeschiedenen Chlornatrium filtrirte Lösung mit 1 Mol. Aethylnitrat vermischt wurde, fiel nach wenigen Minuten ein weifses, krystallinisches Pulver aus. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und zerfällt bei Behandlung mit Mineralsäuren und mit Essigsäure unter Entwicklung von so viel Stickoxyd, als der Gleichung $H_2N_2O_3 = 2NO + H_2O$ entspricht. Die Verbindung ist als das Natriumsalz, $Na_2N_2O_3$, des Nitrohydroxylamins, $O_2N.NH.OH$, aufzufassen. Das Salz giebt mit Chlorbaryum einen weifsen Niederschlag, mit Silbernitrat eine gelbe Fällung, die sich sofort unter Gasentwicklung schwärzt, mit Quecksilberchlorid eine intensiv gelbe, mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die in Gelbbraun umschlägt. Das Natriumsalz hat wahrscheinlich die Structur $N\begin{cases}NO_2\\Na\\ONa\end{cases}$, vielleicht aber auch die Structur $O\begin{cases}N.ONa\\|\\N.ONa\end{cases}$.

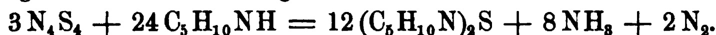
F. Haber. Notiz über Oxydation durch Hydroxylamin[2]). — Verfasser bestätigt die schon früher von Dunstan und Dymond[3]) gemachte Beobachtung, dafs Hydroxylamin durch Eisenhydroxydul bei Gegenwart von Alkali fast glatt zu Ammoniak reducirt wird. Die Bildung von gelbrothem Eisenhydroxyd bei dieser Reaction kann zur Erkennung des Hydroxylamins dienen und hat vor der gewöhnlich angewandten Reduction von Kupferhydroxyd den Vorzug, dafs sie eine Verwechselung mit Hydrazin ausschliefst. Die Reduction von saurer Eisenoxydlösung und die Oxydation von alkalischer Eisenoxydulemulsion durch Hydroxyl-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 26 II, 17—25; s. auch Accad. dei Lincei, Rend. [5] 5, 120—122. — [2]) Ber. 29, 2444—2445. — [3]) JB. f. 1887, 408.

amin bilden einen hübschen Vorlesungsversuch. In letzterem Falle reagirt das Hydroxylamin als Stickstoff-Sauerstoffverbindung, während es andererseits Kupferhydroxyd in alkalischer Emulsion reducirt, sich diesem gegenüber also wie Hydrazin verhält. Nach des Verfassers Annahme ist das Hydroxylamin in alkalischer Lösung *tautomer* im Sinne der Formeln $H_3\equiv N=O$ und $H_2=N-OH$. Von der ersteren Formel leiten sich die *Trialkylaminoxyde* Bewad's [1]) ab, welche allerdings Silber- und Kupferoxydsalze reduciren, deren Verhalten gegen Eisenoxydul aber nicht untersucht ist.

Rud. Schenck. Ueber den Schwefelstickstoff [2]). — In eine Lösung von Schwefeldichlorid in Benzol wurde sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas geleitet, während die Flüssigkeit durch Eiswasser von aufsen gekühlt wurde. Es fiel ein aus Schwefelstickstoff, Schwefel und Chlorammonium bestehender Niederschlag, der von Benzol durch Filtration und Erwärmung befreit, dann durch Waschen mit Wasser von Ammoniumsalzen getrennt und durch Umkrystallisation aus Schwefelkohlenstoff oder Chlorkohlenstoff gereinigt wurde. Der sehr explosible Schwefelstickstoff schmilzt bei 178°, und hat nach der Gefrierpunktserniedrigung der Lösung in Naphtalin das Molekulargewicht N_4S_4. Bei der Einwirkung von Reductionsmitteln wird der Stickstoff in Form von Ammoniak abgespalten, der Schwefel als Schwefeldioxyd, hydroschweflige Säure, Schwefelwasserstoff und freier Schwefel. Piperidin wirkt auf den Schwefelstickstoff unter Bildung des bei 73 bis 74° schmelzenden Thiodipiperidins, $C_5H_{10}N.S.NC_5H_{10}$. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

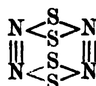


$$3\,N_4S_4 + 24\,C_5H_{10}NH = 12\,(C_5H_{10}N)_2S + 8\,NH_3 + 2\,N_2.$$

Dafs ein Drittel des Gesammtstickstoffs in freiem Zustande abgespalten wird, wurde messend bestimmt. Bei der Einwirkung von Schwefelstickstoff auf Benzylamin entsteht das Thioamid der Thiobenzoësäure, $\begin{matrix} C_6H_5.C.N:S \\ \Vert \\ S \end{matrix}$, welches bei 104 bis 105° schmilzt, und daneben als secundäres Product Kyaphenin, $(C_7H_5N)_x$. Phenylhydrazin wirkt reducirend auf den Schwefelstickstoff, indem es dessen Stickstoff zum Theil in Ammoniak verwandelt, und selbst in Benzol und Stickstoffgas zerfällt. — Die Bildung der Thiodiamine aus Schwefelstickstoff beweist, dafs dessen Schwefelatome nur an Stickstoff, nicht unter einander gebunden sein können. Andererseits können die Stickstoffatome nicht durch einfache

[1]) JB. f. 1889, 773. — [2]) Ann. Chem. 290, 171—185.

Bindungen mit einander verknüpft sein, weil sonst bei der Spaltung mit Säuren oder Alkalien Hydrazin hätte entstehen müssen. Für die wahrscheinlichste Structur des Schwefelstickstoffs hält der Verfasser die durch die Formel:



gegebene.

A. Clever und W. Muthmann. Untersuchungen über den Schwefelstickstoff (vorläufige Mittheilung)[1]. — Für den bei der Einwirkung von Ammoniak auf Schwefeldichlorid erhaltenen Schwefelstickstoff ergab sich in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von Schenck aus der Siedepunktserhöhung der Lösung in Schwefelkohlenstoff die Formel N_4S_4. Setzt man zu einer Lösung dieser Verbindung in Schwefelkohlenstoff einen Ueberschufs von Brom, so erhält man tief bronzefarbene Prismen der Formel $S_4N_4Br_4$. Diese Verbindung ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, und zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Schwefel, Schwefeldioxyd, Bromwasserstoff und einer eigenthümlich riechenden, noch nicht untersuchten Substanz. Beim Liegen an der Luft entweicht Bromschwefel und es hinterbleibt eine gelbe, amorphe, unlösliche Substanz der Formel $N_4S_5Br_2$. Bromdämpfe werden von dem festen Schwefelstickstoff absorbirt; die Masse verflüssigt sich und nach einigen Tagen bilden sich erbsengrofse, tief granatrothe Krystalle der Formel $N_4S_4Br_6$, die sich leicht unter Entwicklung von Brom zersetzen unter Zurücklassung der gelben Substanz $N_4S_5Br_2$. Läfst man eine Lösung von Stickstoffdioxyd in Schwefelkohlenstoff auf Schwefelstickstoff einwirken, so erhält man eine weifse Krystallmasse der Formel NSO_4, die mit Wasser heftig unter Entwicklung von Stickoxyd und Bildung von Schwefelsäure reagirt. Eine Schwefelkohlenstofflösung des Stickstoffdioxyds giebt bei Behandlung mit dem bronzefarbenen Körper $N_4S_4Br_4$ eine Gasentwicklung. Die Lösung färbt sich durch Aufnahme von Brom roth, und es scheidet sich ein feinpulvriger, gelber, krystallinischer Körper der Formel $N_5S_6O_4$ oder vielleicht NSO aus. Diese Verbindung zersetzt sich bei längerem Liegen an der Luft unter Entwicklung von Stickstoffdioxyd. Bei Erwärmung durch die Hand findet Verpuffung unter Bildung von Schwefeldioxyd, Schwefel, Stickstoff und einer kleinen Menge von Stickoxyden statt. Der Körper löst sich in kaltem Wasser mit gelber

[1] Ber. 29, 340—343.

Farbe auf; die neutral reagirende Lösung scheidet beim Erwärmen eine schwarze Substanz aus, die sich unter Entwicklung des oben erwähnten eigenthümlich riechenden Gases und Abscheidung von Schwefel zersetzt. Die Verbindung $N_4S_5Br_2$ giebt mit Stickstoffdioxyd eine in grofsen, tiefgelben Krystallen der Formel $N_4S_8O_6$ krystallisirende Verbindung, die sich gegen Wasser ebenso verhält, wie die Substanz $N_5S_6O_4$ (NSO).

W. Muthmann u. A. Clever. Ueber das Stickstoffpentasulfid [1]). — Verfasser fanden diesen Körper zuerst, als sie die Producte, die aus Schwefelstickstofftetrabromid und Untersalpetersäure entstehen, mit Wasser kochten, wobei sich ein charakteristisch riechendes Gas entwickelte. — *Darstellung:* 2 g N_4S_4 und 30 g Schwefelkohlenstoff wurden in einem geschlossenen Rohr zwei Stunden im Wasserbade erhitzt, wodurch die gelbrothe Lösung in eine tief blutrothe übergeht und sich ein amorpher gelbbraun gefärbter Körper abscheidet. Eine Gasentwicklung findet bei der Reaction nicht statt. Der Schwefelstickstoff war völlig verschwunden. Die Schwefelkohlenstofflösung wurde von dem Unlöslichen abfiltrirt. Beim Eindunsten der Lösung blieb aufser Schwefelkrystallen ein rothes dickflüssiges Oel, die gesuchte Verbindung, zurück. Um das rothe Oel vom Schwefel zu reinigen, konnte es auch im Vacuum nicht destillirt werden, da sich 90 Proc. desselben unter Stickstoffentbindung zersetzten. — Verfasser verfuhren zur Erlangung einer reinen Substanz, wie folgt: 30 g N_4S_4 wurden mit 500 ccm reinstem Schwefelkohlenstoff in einem Autoclaven zwei Stunden auf 5 Atmosphären erhitzt. Nach dem Abkühlen und Filtriren wurde der Schwefelkohlenstoff gröfstentheils abdestillirt und der Rest durch Eindunsten im Vacuum entfernt. Der Rückstand wurde möglichst kurze Zeit mit 500 ccm ganz wasser- und alkoholfreiem Aether behandelt, von dem ungelöst gebliebenen Schwefel abfiltrirt und die Lösung eine Stunde lang in eine Kältemischung von -25^{0} unter häufigem Schütteln zur Abscheidung des gelösten Schwefels hingestellt. Der Aether wurde nach der Entfernung des ausgeschiedenen Schwefels in trockner Luft verdunstet. Verfasser erhielten so 8 bis 10 g eines tief dunkelrothen durchsichtigen Oeles, aus dem sich in der Winterkälte metallisch glänzende undurchsichtige Krystalle abschieden, die dünne nach einer Axe stark verlängerte, meist am Ende zerfaserte Täfelchen darstellten, die Jodkrystallen ähnlich sahen. — Der Stickstoff wurde nach Dumas bestimmt, der

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 13, 200—208.

Schwefel nach Oxydation mit rauchender Salpetersäure im Rohre bei 230°. — Die Analyse ergab 14,85 Proc. Stickstoff und 85,12 und 85,49 Proc. Schwefel; die Verbindung N_2S_5 verlangt 14,88 Proc. Stickstoff und 85,12 Proc. Schwefel. Die Substanz mufs sehr bald analysirt werden, da sie sich an feuchter Luft sehr bald unter Gasentwicklung zu Schwefel und Schwefelstickstoff zersetzt. Bei der Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab sich als Molekulargewicht 186, während 188 der Formel N_2S_5 entspricht. — Der bei der Darstellung abgeschiedene braune Körper entsprach annähernd in seiner Zusammensetzung der Formel CNS. Verfasser halten ihn daher für ein Polyrhodan (CNS)x, vielleicht $C_3N_3S_3$. Die Umsetzung erfolgt demnach nach der Gleichung:



$$N_4S_4 + 2\,CS_2 = N_2S_5 + S + 2\,CNS.$$

Wie mit Schwefelkohlenstoff konnte auch durch Erwärmen mit Chloroform auf 125° im Rohre aus N_4S_4 Stickstoffpentasulfid dargestellt werden, welches jedoch stärker verunreinigt war; dagegen entsteht beim Erwärmen mit Aether dieser Körper nicht. Sehr leicht wird er ferner erhalten durch Hinzufügen von Zinkstaub zu in etwa 98proc. Methylalkohol suspendirtem Thiotrithiazylchlorid, dessen Lösung sich unter Bildung von Stickstoffpentasulfid nach einiger Zeit dunkelroth färbt. Ueberhaupt bildet sich dieser Körper sehr leicht bei der Zersetzung von Schwefelstickstoff und seinen Derivaten, z. B. schon bei der Explosion derselben durch Reiben oder Schlag u. s. w. — *Eigenschaften und Reactionen.* Das Stickstoffpentasulfid ist eine tiefrothe Flüssigkeit, die nur in dünnen Schichten mit blutrother Farbe durchsichtig ist. Dasselbe benetzt Glas nicht, ist ziemlich leicht beweglich und hat bei 18° ein spec. Gewicht von 1,901. In der Kälte erstarrt die Verbindung zu einer krystallinischen, stahlgrauen, dem Jod ähnlichen Masse, die bei 10 bis 11° schmilzt. — Der Geruch der Substanz ist äufserst intensiv und charakteristisch, etwa dem Jod ähnlich, aber süfslicher. Die Schleimhäute werden durch dieselbe ziemlich stark angegriffen. — Der Körper ist in Wasser unlöslich, dagegen löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, in denen die Verbindung verhältnifsmäfsig beständig ist, wenn man sie vor Licht schützt. Im Sonnenlicht dagegen scheidet sich schon nach einigen Stunden Schwefel und Schwefelstickstoff ab. — Das Absorptionsspectrum der Lösungen besteht aus einem breiten Bande, das etwa bei der *D*-Linie beginnt und sich über das Grün bis zum Beginn des Blau erstreckt. — Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Substanz zum gröfsten Theil, beim Behandeln

mit Kalilauge vollständig unter Entwicklung von Ammoniak. Beim Behandeln mit Wasser scheidet sich dabei amorpher Schwefel ab. Charakteristisch und sehr scharf ist für das Stickstoffpentasulfid die intensive Violettrothfärbung, welche man erhält, wenn man eine alkoholische Lösung desselben mit sehr wenig alkoholischem Kali oder Natron versetzt. Mit Hülfe dieser Reaction lassen sich die geringsten Mengen von Stickstoffpentasulfid nachweisen. — Das Absorptionsspectrum dieser violettrothen Lösung zeigt zwei dunkle Banden, von denen die eine vom Orange bis zur Mitte des Grüns sich erstreckt, während die andere im Violett liegt. Die färbende Substanz ist zweifellos Alkalisulfonitrat, sie läfst sich nicht isoliren und ist sehr unbeständig. — Alkoholisches Schwefelkalium zersetzt das Stickstoffpentasulfid zu Polysulfid und Ammoniak. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung bildet sich Ammoniumpolysulfid. Concentrirte Salpetersäure oxydirt sehr heftig den gröfsten Theil des Schwefels zu Schwefelsäure. Verdünnte Salz- und Schwefelsäure bilden Ammoniumsalze unter Abscheidung von Schwefel.

A. Andreocci. Sul solfuro d'azoto [1]). — Es wird zunächst auf die Untersuchungen von R. Schenk [2]) hingewiesen, der dem Schwefelstickstoff die Formel N_4S_4 giebt, ferner auf die Untersuchungen von Clever und Muthmann [3]) über Derivate des Schwefelstickstoffs. — Verfasser hat das Studium der beiden (gelben und rothen) Chloradditionsproducte des Schwefelstickstoffs, die bereits von Demarcay [4]) studirt sind, wieder aufgenommen und berichtet in vorliegender Abhandlung über die gelbe Verbindung. Als Schmelzpunkt des reinen Schwefelstickstoffs fand Verfasser in Uebereinstimmung mit Schenk 178 bis 179° und nicht 160°. — Die Bestimmung des Molekulargewichtes ergab die Formel N_4S_4. — Der gelbe Chlorschwefelstickstoff wurde in der von Demarcay vorgeschlagenen Weise dargestellt, nur wurde das Chloroform durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzt. Um die Verluste zu vermeiden, welche durch die Löslichkeit, Flüssigkeit und leichte Zersetzbarkeit durch Hitze und namentlich Feuchtigkeit entstehen, bedient sich Verfasser zweier communicirender Gefäfse, welche gestatteten, in einer Atmosphäre von trocknem Chlor zu arbeiten und die Luft fern zu halten. Die so dargestellten Krystalle, welche zwischen Papier getrocknet wurden, entsprachen der Formel NSCl bezw. einem Vielfachen derselben. Die Sub-

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 5, II, 254—258. — [2]) Ann. Chem. **290**, 71. — [3]) Ber. **29**, 340. — [4]) Compt. rend. **91**, 854.

stanz krystallisirt bei Abkühlung ohne Veränderung aus wasserfreiem Benzol. In dieser Benzollösung hat Verfasser das Molekulargewicht nach der kryoskopischen Methode bestimmt. Es ergiebt sich hiernach für den Chlorschwefelstickstoff die Formel $N_4S_4Cl_4$ entsprechend der Formel N_4S_4 des Schwefelstickstoffs. Dies spricht für die von Schenk angenommene cyklische Structur des Schwefelstickstoffs und demnach würde der Chlorschwefelstickstoff die Structurformel $\begin{array}{c} ClN{<}^{S}_{S}{>}NCl \\ \Vert \quad S \quad \Vert \\ ClN{<}^{S}_{S}{>}NCl \end{array}$ haben. — In der Substanz ist der Schwefel wenigstens zum Theil vierwerthig, da das Wasser die Verbindung in Benzollösung langsam zu Schwefeldioxyd und Chlorammonium zersetzt. Wenn das Wasser direct auf den Chlorschwefelstickstoff, $N_4S_4Cl_4$, einwirkt, so scheidet sich unter Dunkelfärbung ein braunes Pulver ab, das zum Theil aus Schwefelstickstoff besteht. Es scheint daher ein Theil der Verbindung die oben angeführte Zersetzung zu erleiden, während ein anderer Theil durch das Schwefeldioxyd zu Schwefelstickstoff reducirt wird. — Der Chlorschwefelstickstoff ist ein leicht dissociirbares Additionsproduct. Durch Hitze zerfällt es in die rothe Chlorverbindung und andere Zersetzungsproducte. — Durch Ammoniak kann es in der Kälte leicht wieder in Schwefelstickstoff zurückverwandelt werden. Absoluter Aethyl- und Methylalkohol zersetzen die Verbindung ebenfalls. Beim Durchleiten eines vollständig trocknen Chlorwasserstoffstromes durch eine Lösung von Schwefelstickstoff in Benzol erhielt Verfasser eine hellgelbe Fällung, deren Studium er sich vorbehält. Zum Schlufs führt Verfasser noch Bestimmungen der Constante der molekularen Siedepunktserhöhung für reinen Tetrachlorkohlenstoff (vom Siedepunkte 76,1 bis 76,2° bei 758 mm Druck) an, die er zu 46,35 ermittelte.

Lord Rayleigh. Ueber einige Eigenschaften von Argon und Helium[1]). — Nachdem die Dichte des durch Magnesium vom Stickstoff befreiten Argons zu 19,941 ($O = 16$) ermittelt worden war, wurde Argon nur durch Hülfe der elektrischen Entladungen bei Gegenwart von Sauerstoff vom Stickstoff befreit. Zur Erleichterung der Absorption der Stickoxyde wurde in dem Gasgemisch, während die Funken hindurchschlugen, eine Art von Fontaine aus Kalilauge angebracht. Das specifische Gewicht des auf diese Weise isolirten Argons ergab sich zu 19,940, bezogen

[1]) Chem. News 73, 75—78 u. Zeitschr. physik. Chem. 19, 364—372.

auf O = 16. Das Argon kann also keinesfalls durch die Art der Abscheidung aus dem Stickstoff gebildet sein. Auch müfste, wenn Argon eine allotrope Form des Stickstoffs wäre, seine Dichte 21 betragen. Zur Bestimmung des Brechungsvermögens des Argons wurde ein besonderer Apparat construirt, in welchem die Messungen nach einer von Fraunhofer angegebenen Methode angestellt wurden. Die Methode beruht auf der Verschiebung der Interferenzstreifen des Lichtes, welches durch zwei parallele Spalten und darauf durch zwei Röhren gegangen war, deren eine trocknes Argon, deren andere trockne Luft enthielt. Durch Druckänderung in beiden Röhren läfst sich erreichen, dafs der mittlere Interferenzstreifen wieder dieselbe Lage erhält, wie wenn beide Röhren mit demselben Gas gefüllt werden. Aus dem Verhältnifs der hierzu nöthigen Drucke in beiden Röhren ergiebt sich, dafs die Brechbarkeit des Argons zu der der Luft im Verhältnifs 0,961 : 1 steht. Die Brechbarkeit des Heliums ist 0,146. Die Zähigkeit des Argons ist, bezogen auf Luft, = 1,21, die des Heliums ist 0,96. — Das Gas aus den Quellen von Bath enthält eine geringe, spectroskopisch nachweisbare Menge Helium. Das Gas der Quellen von Burton enthält etwa 2 Proc. Argon und eine sehr zweifelhafte Spur Helium. In der Luft konnte bisher Helium nicht nachgewiesen werden.

J. P. Kuenen und W. W. Randall. Die Ausdehnung von Argon und Helium, verglichen mit der der Luft und des Wasserstoffs [1]. — Um festzustellen, ob die Ausdehnungscoëfficienten von Argon und Helium dieselben sind, wie die von Luft oder Wasserstoff, wurden Gasthermometer mit diesen Gasen gefüllt, und die Angaben wurden mit den Angaben von Luft- und Wasserstoffthermometern verglichen. Die Vergleichstemperaturen waren der Schmelzpunkt des Eises und die Siedepunkte von Wasser, Chlorbenzol, Anilin, Chinolin und Bromnaphtalin. Zwischen 0 und 100° ist der Ausdehnungscoëfficient der Luft 0,003663, des Heliums 0,003665, des Argons 0,003668. Auch bei den höheren Temperaturen ergab sich eine gute Uebereinstimmung der Angaben der benutzten Gasthermometer, woraus hervorgeht, dafs die Zunahme des Druckes bei der Erwärmung für Helium und Argon denselben Betrag hat, wie für Wasserstoff und Luft.

J. M. Eder und E. Valenta. Ueber drei verschiedene Spectren des Argons (vorläufige Mittheilung) [2]. — Das Argon giebt nach

[1] Lond. R. Soc. Proc. 59, 60—65. — [2] Monatsh. Chem. 17, 50—56.

Crookes bei niederer Temperatur der Funken ein rothes, bei höherer Temperatur ein blaues Licht in der Capillare der Plücker'schen Röhre. Die Spectren beider Lichtarten sind von den Verfassern gemessen worden. In der vorliegenden Mittheilung werden nur die Wellenlängen der zahlreichen Linien des äufsersten Ultravioletts von λ 2438,8 bis λ 2050,5 mitgetheilt. Das helle, linienreiche Spectrum des Argons im äufsersten Ultraviolett ist ein wesentlicher Unterschied dieses Gases vom Stickstoff, so dafs die beiden Elemente nicht zu der gleichen Gruppe gerechnet werden dürfen. Wendet man sehr grofse Condensatoren mit einem sehr grofsen Ruhmkorff und starken Strömen in der Primärspule an, so erhält man ein glänzendweifses Licht in der Capillare. Von dem blauen Spectrum werden manche Linien schwächer, andere stärker und neue Linien kommen hinzu. Das rothe Spectrum verschwindet in Röhren von niedrigem Druck und bleibt in Röhren von höherem Druck bestehen. Bei 20 mm Druck tritt eine Verbreiterung mancher Linien ein, die dabei mit Linien des rothen oder des blauen Spectrums in Coincidenz bleiben. Ganze Gruppen des Spectrums zeigen eine Verschiebung gegen das rothe Ende. Die Verschiebungen sind in manchen Fällen so viel gröfser als die Verbreiterungen, dafs letztere nicht als Ursache der Verschiebungen, die dann nur scheinbare wären, angesehen werden können. Das Glimmlicht an den Elektroden ist nicht identisch mit den Lichterscheinungen in der Capillare. Dafs das rothe Spectrum durch den positiven, das blaue durch den negativen Pol bedingt sei, konnte nicht bestätigt werden; das Licht an beiden Polen hat dasselbe Spectrum. In Röhren von geringem Druck ($^1/_{10}$ bis 2 mm) tritt nach stundenlangem Durchschlagen der Funken das rothe Spectrum allmählich zurück, indem das Argon oder eine Beimengung desselben durch die Aluminiumelektroden unter dem Einflufs der Funken absorbirt wird.

N. A. Langlet. Ueber das Atomgewicht des Heliums [1]. — Das Gas wurde durch Erhitzung eines Gemisches von Cleveït mit Kaliumpyrosulfat im Kohlendioxydstrome entwickelt und durch Leiten durch Kalilauge, erhitztes Kupferoxyd, Phosphorpentoxyd und erhitztes Magnesium gereinigt. Bei spectroskopischer Untersuchung erwies sich das Gas als frei von den Beimengungen irgend eines bekannten Gases. Sein spec. Gewicht ist das 0,139 fache von dem der Luft, aber seine Dichte, auf Wasserstoff = 1 bezogen, 2. Das Verhältnifs der spec. Wärmen ergab sich aus der

[1] Zeitschr. anorgan. Chem. 10, 289—292.

Schallgeschwindigkeit zu 1,67, woraus sich die Einatomigkeit der Moleküle und das Atomgewicht 4 ergab.

William Crookes. Das Spectrum des Heliums [1]). — Zur Untersuchung gelangten Gase aus verschiedenen Mineralien, die auf das Sorgfältigste gereinigt waren. Eine Gasprobe war von Ramsay aus Cleveït, eine zweite aus Uraninit, eine dritte aus Bröggerit und eine vierte aus verschiedenem Material hergestellt worden. Eine Probe war von Lockyer durch fractionirte Destillation von Bröggerit gewonnen worden. In allen Gasproben finden sich folgende starke Linien der Intensität 8, 9 oder 10:

7065,5	6678,1	5876,0	5015,9	4922,6	4713,4	4471,5	4386,3
4258,8	4012,9	3962,3	3890,5	3888,5	3885,9	3819,4	3705,4

Nur in dem Gase aus Uraninit fanden sich folgende starke Linien:

4735,1	4658,5	4428,1	4424,0	4399,0	4378,8	4371,0
4348,4	4198,6	4189,9	4181,5	4157,6	3948,2	3642,0.

J. Norman Lockyer. Ueber die aus Eliasit erhaltenen Gase [2]). — Im sichtbaren Theile des Spectrums des aus Eliasit durch Erhitzen im Vacuum entwickelten Gases fanden sich sechs Linien, die mit Linien des Sonnenspectrums zusammenfallen. Die hellste D_3-Linie trat nicht in allen Fractionen des aus derselben Probe entwickelten Gases auf. Der Verfasser schliefst daraus, dafs das Gas aus Eliasit eine Verbindung oder ein Gemisch mehrerer Elemente ist und dafs es nicht völlig mit dem Gase aus Cleveït und Bröggerit identisch ist. Im blauen Ende des Spectrums wurden mehrere aufgefunden, die mit Linien in den Spectren einiger Sterne zusammenfallen.

J. Norman Lockyer. Ueber die neuen aus Uranpecherz erhaltenen Gase [3]). — Die Fortführung der spectroskopischen Untersuchungen an dem Gas aus Uranpecherz bestätigte die Identität der gelben Doppellinie D_3 mit der inzwischen gleichfalls als Doppellinie erkannten gelben Linie im Spectrum der Chromosphäre. Die Linie tritt auch im Spectrum des Orionnebels und der Bellatrix auf und ist immer von anderen Linien begleitet, die auch im Spectrum des neuen Gases enthalten sind. Dazu gehört namentlich die blaue Linie λ 4471,8 und die infrarothe Linie λ 7065,5.

J. Norman Lockyer. On the new Gas obtained from Uraninit (Seventh Note). Remarks on Messrs. Runge and Paschen's Diffusion Experiment [4]). — Verfasser hat in einer früheren Mit-

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 6—13. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 59, 1—3. — [3]) Daselbst, S. 4—8. — [4]) Daselbst, S. 342—343.

theilung[1]) darauf hingewiesen, dafs das aus Cleveït erhaltene Gas wahrscheinlich ein Gemisch sei. Später kamen Runge und Paschen[2]) zu demselben Schlufs und fanden ferner auf Grund eines Diffusionsversuches, dafs das Gas, welches die Linie D_3 giebt, schwerer sei als das, welches die Linie 5015,7 giebt; doch wiesen sie selbst darauf hin, dafs das Resultat nicht entscheidend sei, da der Druck ein verschiedener gewesen sei. Verfasser hat daher in dieser Richtung Versuche unter demselben Druck angestellt und veröffentlicht das Resultat des ersten, bei dem er in Uebereinstimmung mit den an Sonne- und Sternspectren gefundenen Resultaten und im Gegensatz zu Runge und Paschen fand, dafs das Gas, welches die Linie D_3 giebt, *leichter* ist, als dasjenige, welches die Linie 5015,7 giebt.

William Ramsay und J. Norman Collie. Helium und Argon. Theil III. Versuche, welche die Inactivität dieser Elemente zeigen[3]). — Argon wurde zwischen Kohlenelektroden der Einwirkung von Inductionsfunken unterworfen. Die Ausdehnung des Gases, die die Verfasser früher bei diesem Versuche beobachtet hatten, rührte von einer Bildung von Kohlenoxyd aus dem von den Elektroden occludirten Kohlendioxyd her. Argon wird nicht angegriffen. Generatorgas gab mit Baryumcarbonat und Kohle bei der Temperatur des Lichtbogens viel Baryumcyanid. Das aus diesem nach der Dumas'schen Methode entwickelte Gas bestand aus reinem Stickstoff ohne Argon. Letzteres hatte sich also nicht mit dem Baryum verbunden. Dunkle elektrische Entladungen in einem Gemisch von Kohlenstofftetrachloriddampf mit Argon liefsen das Argon unverändert. Ergebnifslos waren auch alle Versuche, das Helium zur Reaction zu bringen. Geprüft wurde die Einwirkung von Natrium, Silicium, Beryllium, Zink, Cadmium, Bor, Yttrium, Thallium, Titan, Thorium, Zinn, Blei, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth, Schwefel, Selen, eines Gemisches von Uranoxyd mit Magnesium, von Kobalt, von einem Gemisch von Natronkalk und Kaliumnitrat, von Natronkalk und Schwefel, von Inductionsfunken in einem Gemisch von Helium mit Benzoldampf und von dunklen elektrischen Entladungen in einem Gemisch von Helium mit Chlor.

W. Ramsay und J. N. Collie. Correction à une Note précédente, sur l'homogénéité de l'argon et de l'hélium[4]). — Ver-

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 58, 193. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1895, 34. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 60, 53—56. — [4]) Compt. rend. 123, 542.

fasser berichtigen eine Angabe in einer früheren Arbeit [1]) über das obige Thema, in der sie sich insofern geirrt hatten, als sie annahmen, dafs, wenn man ein Gemisch zweier Gase der Diffusion unterwirft, man die beiden Gase nicht im reinen Zustande erhalten könne, sondern auf der einen Seite immer ein Gemisch der beiden Gase in einem ihrer Dichte entsprechenden Verhältnisse behielt. Die für die verschiedenen Fractionen des Heliums berechneten Dichten sind daher nicht die früher angegebenen, sondern 2,133 für die schwereren und 1,874 für die leichteren Antheile.

Berthelot. Untersuchungen über das Argon und seine Verbindungen [2]). — Unter den Einwirkungen dunkler elektrischer Entladungen auf ein durch Quecksilber abgesperrtes Gemisch von Argon mit flüssigem und dampfförmigem Benzol findet eine sehr langsame Absorption des Argons statt, wobei das Benzol in theerige Producte übergeht. Nachdem 6 bis 10 Proc. des Argons absorbirt sind, findet keine weitere Absorption mehr statt, so lange die Condensationsproducte des Benzols zugegen sind. Unterwirft man aber das übriggebliebene Gas in frischen Röhren den stillen elektrischen Entladungen bei Gegenwart von frischem Benzol, so erfolgt von Neuem eine Absorption des Gases. Es besteht also ein Gleichgewichtszustand zwischen den Condensationsproducten und dem Gase. Bei der Einwirkung der Entladungen tritt nach einiger Zeit eine Fluorescenz auf, die schon bei hellem Tageslicht deutlich zu erkennen ist und keinem anderen Gase als dem Argon zukommt. Besonders ist zu beachten, dafs diese Fluorescenz bei gewöhnlichem Druck stattfindet. Es scheint, dafs diese Fluorescenz auf die Dissociation einer complexen Verbindung des Argons mit Kohlenwasserstoffresten und Quecksilber zurückzuführen ist. Das Spectrum des Fluorescenzlichtes enthält Linien des Argons und solche des Quecksilbers. — Weit leichter als mit Benzol bildet Argon unter dem Einflufs der dunklen elektrischen Entladungen Condensationsproducte mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilber. Es gelingt hier, bis 56 Proc. des Argons zu condensiren, und es ist wahrscheinlich, dafs man die Condensation des gesammten Argons wird bewirken können. Die Reaction scheint nicht wie beim Benzol begrenzt zu sein durch die entgegengesetzte Reaction der Zersetzung, und sie ist auch nicht vom Fluorescenzlicht begleitet. Es gelingt durch Erwärmung, über 50 Proc. des Argons aus dem Condensationsproducte wieder abzuscheiden. Das aus-

[1]) Compt. rend. 123, 214—216. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 7, 5—26.

geschiedene Gas wurde durch das Fluorescenzlicht charakterisirt, welches bei der Condensation desselben mit Benzol auftritt.

Alexander Kellas. Ueber den Gehalt von Argon in atmosphärischer und ausgeathmeter Luft[1]). — Auf Veranlassung von Ramsay hat der Verfasser die Entscheidung der Frage unternommen, ob dem Argon eine physiologische Bedeutung im Gaswechsel zukomme. Diese Frage glaubte der Verfasser dadurch entscheiden zu können, dafs er prüfte, ob das Verhältnifs vom Stickstoff zum Argon in einer Luft, die mehrmals ein- und ausgeathmet worden ist, verschieden ist von dem Verhältnifs der Gase in frischer atmosphärischer Luft. Die Luft enthält nach einer vom Verfasser vorgenommenen genauen Bestimmung 0,937 Volumprocent Argon; 100 ccm atmosphärischen „Stickstoffs" enthalten 1,186 Proc. Argon. Diese Zahl stimmt sehr gut mit der von Schloesing gefundenen, 1,183, überein. Berechnet man das specifische Gewicht des atmosphärischen Stickstoffargongemisches, so erhält man den Werth 1,2574, wenn als Argongehalt des Gemisches 1,185 und als spec. Gewicht des Stickstoffs 1,2511, des Argons 1,7818 angenommen wird. Das von Lord Rayleigh gefundene spec. Gewicht des Gemisches ist 1,2572. Auch hier ist also die Uebereinstimmung sehr gut. — Für den eigentlichen Versuch wurde eine bestimmte Menge Luft so oft ein- und ausgeathmet, bis sie nur noch 5,40 Proc. Sauerstoff neben 80,96 Proc. Stickstoff und 13,64 Proc. Kohlendioxyd enthält. Das Verhältnifs des Argons zum Stickstoff wurde ermittelt, indem letzterer mittelst Magnesium und durch elektrische Funken in Gegenwart von Sauerstoff entfernt wurde. Der Gehalt des Stickstoffargongemisches war 1,210 Volumprocent. Die Zahl ist nur wenig höher als die für reine Luft gefundene. Der Unterschied ist wohl durch eine geringere Absorption des Argons im Blute bei so abnormen Athmungsbedingungen zu erklären.

Alexander Kellas und William Ramsay. Prüfung der Gase aus gewissen Mineralwässern[2]). — Ein brennbares Gas von „Allhusen's Well" enthielt 0,4 Proc. Argon; eine andere Probe 0,5 Proc. Gas von einer Quelle aus der Nähe von Reykjavik auf Island enthielt 1,14 Proc. Argon, also mehr als atmosphärische Luft. Helium konnte in dem Gase nicht nachgewiesen werden.

M. Bamberger. Ueber den Nachweis von Argon in dem Gase einer Quelle in Perchtoldsdorf bei Wien[3]). — Das Gas wurde nach den bekannten Methoden von Sauerstoff, Stickstoff etc. befreit.

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 59, 66—68. — [2]) Daselbst, S. 68—69. — [3]) Monatsh. Chem. 17, 604—612.

Von dem zur Absorption des Stickstoffs benutzten Apparat wird eine Zeichnung gegeben. Die Identität des schliefslich isolirten Gases mit Argon wurde spectralanalytisch durch Eder und Valenta nachgewiesen. Durch Sublimation von Magnesium in den zur Stickstoffabsorption dienenden Glasröhren hatten sich deren Wände mit schönen, silberglänzenden, hexagonalen Krystallen von Magnesium bedeckt.

Lord Rayleigh. Ueber die Menge des Argons und Heliums in dem Gas aus den Quellen von Bath[1]). — Aus 2500 ccm des Gases wurden 37 ccm eines Gemenges von Argon mit Helium abgeschieden. Wegen der Intensität der D_3-Linien konnte geschlossen werden, dafs das Gasgemisch etwa 10 Proc. Helium enthielt. Die genaue Bestimmung des Heliums neben Argon gelang durch den Brechungsindex des Gemisches beider Gase. Das Gemisch enthält 8 Proc. Helium, das ursprüngliche Gas aber 1 pro Mille.

Ch. Moureu. Ueber das Vorkommen von Argon und Helium in einer natürlichen Stickstoffquelle[2]). — Die Gase der Quelle von Maizières, Departement Côte d'Or, enthalten 2 Proc. Sauerstoff und daneben ein bisher als Stickstoff angesehenes Gas. Von diesem wird $^1/_{15}$ bis $^1/_{10}$ durch Lithium nicht absorbirt und deshalb von dem Verfasser für ein Gemisch von Argon mit Helium angesehen.

Ch. Bouchard und Desgrez. Sur la composition des gaz qui se dégagent des eaux minérales de Bagnoles de l'Orne[3]). — Ch. Bouchard hat im vergangenen Jahre[4]) in Quellgasen aus den Pyrenäen Argon und Helium nachgewiesen und theilt in vorliegender Arbeit die in Gemeinschaft mit Desgrez ermittelte Zusammensetzung des Gases der kieselsäurehaltigen Mineralwässer von Bagnoles de l'Orne mit. Das Gas enthält 5 Proc. Kohlensäure, ist frei von Sauerstoff und verbrennbaren Gasen. Die übrigen 95 Proc. des Gases zeigen die negativen Eigenschaften des Stickstoffs. Der letztere wurde bei Gegenwart von elektrolytisch dargestelltem Sauerstoff mit Hülfe von Inductionsfunken durch eine concentrirte Kalilauge absorbirt, bis sich nach weiterer halbtägiger Einwirkung das Volumen nicht mehr verminderte. Nach Entfernung des Sauerstoffs durch pyrogallussaures Kali blieben 4,5 Vol.-Proc. des angewandten Gases zurück. Nachdem die letzten Spuren vom Stickstoff in einer Plücker'schen Röhre durch un-

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 60, 56—57. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 5 u. 626—627. — [3]) Compt. rend. 123, 969—970. — [4]) Daselbst 121, vom 2. Septbr. 1895.

unterbrochene Einwirkung des Inductionsfunkens zerstört waren, zeigte das Spectrum des Gases die rothe und gelbe Linie des Heliumspectrums nur sehr schwach, dagegen die beiden rothen Linien des Argonspectrums sehr stark. Es bestehen also 100 Volumtheile des Gases obiger Mineralwässer aus 5,8 Thln. Kohlensäure, 90,5 Thln. Stickstoff, 4,5 Thln. Argon und Spuren von Helium.

Th. Schloesing fils und Jules Richard. Recherche de l'argon dans les gaz de la vessie natatoire des Poissons et des Physalies [1]). — Verfasser haben in Schwimmblasen von Fischen und Walen, die aus dem Atlantischen Ocean in verschiedenen Tiefen gefangen waren, Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff bestimmt und fanden im Mittel mehrerer Proben:

		CO_2 Proc.	O Proc.	N Proc.
Polyprion Cernium V. (von der Oberfläche)		2,2	18,0	79.0
Wale (von der Oberfläche)		0	12,2	87.8
Muraena helena L.	88 m tief	6,4	73,1	20.5
Synaphobranchus pinnatus Gr.	900 „ „	3,1	75,1	21.8
	1385 „ „	0,0	78,4	21.6
		3,6	84,6	11.8

Auf Argon untersuchten Verfasser drei Proben, in denen sie folgenden Argon- und Stickstoffgehalt fanden:

	Stickstoff + Argon in Proc. des Gases	Zur Untersuchung verwendete Menge	Argon in Proc. des Stickstoffs + Argon
Wale (von der Oberfläche)	83,2	410,3 ccm	1,18
Muraena (88 m Tiefe)	7,2	19,4 „	1,85
Synaphobranchus (1385 m Tiefe)	14,3	27,8 „	1,94
In gewöhnlicher Luft	—	—	1,184

Die Bestimmung des Argons erfolgte in bekannter Weise durch Ueberleiten über Magnesium. Die spectroskopische Untersuchung ergab, dafs Helium nicht vorhanden war. In Anbetracht der bei den beiden letzten Proben für die Bestimmung des Argons zur Verfügung stehenden kleinen Gasmengen und der dadurch bedingten Ungenauigkeit der Bestimmung glauben Verfasser, dafs die Resultate zeigten, dafs der Gehalt von Argon in den Fischblasen derselbe sei, wie in der Luft.

Th. Schloesing fils. Étude sur l'azote et l'argon du grisou [2]).

[1]) Compt. rend. 122, 615—617. — [2]) Daselbst 123, 233—236.

— In 23 Proben Grubengas verschiedener Herkunft schwankte der Stickstoffgehalt von 0,75 bis 30 Proc. Da anfangs ein ähnlicher Gehalt von Argon (1,1 Proc.) im Stickstoff der Grubengase gefunden wurde, wie in der Luft (1,19 Proc.), so glaubt Verfasser, dafs der Stickstoff des Grubengases aus der Luft stamme und das Grubengas eine Art fossiler Luft sei. Er fand im Grubengase von Saint-Étienne, einem Gase, das unter Druck ausströmte, 1,18 Thle. Argon auf 100 Thle. Stickstoff. Zur Trennung des Stickstoffs einschliefslich des Argons von den übrigen Bestandtheilen des Grubengases wurde das letztere zunächst über auf Rothgluth erhitztes Kupferoxyd und dann durch Kalilauge geleitet. Hierzu bedient Verfasser sich eines ähnlichen Apparates, wie er auch zur Bestimmung des Argons dient und bei dem eine fortwährende Circulation des Gases über die Reagentien stattfindet. In einem aliquoten Theile des so erhaltenen, in einen Mefsapparat übergeführten Gases wurde unter Berücksichtigung des geringen Gehaltes (0 bis 0,5 Proc.) an Kohlensäure und verbrennbaren Gases das Argon in der bekannten, früher beschriebenen Weise bestimmt und dann noch spectroskopisch auf seine Reinheit untersucht. Verfasser hat in allen Grubengasen merkliche Mengen Argon gefunden. Dagegen enthielten zwei untersuchte Proben von Steinkohlen von Saint-Étienne und Plat-de-Gier bei einem Gehalt von 1,38 bezw. 1,34 Proc. Stickstoff höchstens 0,0005 Proc. eines argonähnlichen Elementes und ist daher die Annahme, dafs das Argon des Grubengases aus der Kohle stamme, sehr unwahrscheinlich.

Th. Schloesing fils. L'azote et l'argon dans le grisou et dans le gaz de Rochebelle [1]). — In dieser Arbeit wurden die früheren Untersuchungen [2]) fortgesetzt und namentlich auf Stickstoff und Argon Rücksicht genommen. In 7 Grubengasen wurde gefunden:

Stickstoff, einschliefslich Argon in 100 Thln. Grubengas:	18,1	3,8	0,74	8,0	30,0	2,8	3,2
Argon in 100 Thln. Grubengas:	0,594	0,064	0,012	0,166	0,601	0,031	0,037
Also Argon in 100 Thln. Stickstoff + Argon:	3,28	1,63	1,67	2,22	1,83	1,09	1,17

[1]) Compt. rend. **123**, 302—305. — [2]) Daselbst **122**, 398—400 und **123**, 233—236.

Die Proben waren in allen Fällen vor dem Hinzutritt von Luft vollkommen geschützt. Die Bestimmungen des Argons in den Grubengasen sind, wie von zwei Doppelbestimmungen gezeigt wird, sehr genau. Verfasser bestimmte auch den Argongehalt in dem mit grofser Heftigkeit aus den Gruben von Rochebelle entströmenden, hauptsächlich aus Kohlensäure bestehenden Gase; dasselbe enthielt neben 98,13 Thln. Kohlensäure 1,14 Thle. Stickstoff (+ Argon) und 0,73 Thle. Methan. Der Argongehalt in 100 Thln. des Gases betrug 0,021 Thle. oder 1,87 Thle. von Stickstoff + Argon. Da trotz der grofsen Schwankungen im Gehalt des Grubengases an Stickstoff + Argon das Verhältnifs von Argon zu Stickstoff nur wenig schwankt, so glaubt Verfasser, dafs diese beiden Gase in irgend einer Beziehung zu einander stehen. Es ist möglich, dafs das Argon in den Grubengasen nicht unmittelbar aus der Luft stammt, sondern dafs es aus dem Wasser stammt, das die Gase der Absorbirluft an das Grubengas abgegeben hat. Vielleicht entstammt es aber auch dem Erdinnern, da es bekanntlich schon von Bouchard und Troost, sowie Ch. Moureu[1]) in Mineralwässern und anderen Wässern gefunden ist.

Th. Schloesing fils. Uniformité de la répartition de l'argon dans l'atmosphère[2]). — Um die Frage zu beantworten, wie der Argongehalt der Luft an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten schwankt, hat Verfasser eine Anzahl Luftproben verschiedener Herkunft auf ihren Argongehalt untersucht und gefunden:

		Argon in Proc. von Stickstoff + Argon
1.	Am 12. Juni bei O-Wind, 30 Meilen von Cap Palos (Mittelmeer) 37° 47′ N, 2° 26′ 30″ O	1,1844
2.	Am 21. Juni bei N-Wind, ungefähr zwischen den Azoren und Madeira, 36° 49′ N, 20° 59′ O.:	
	a) am Vordertheil des Schiffes	1,1836
	b) am Hintertheil des Schiffes	1,1823
3.	Am 3. Juli von San Miguel (Azoren) am Rande des Sees des Kraters Sete Cidades, 261 m Höhe	1,1844
4.	Am 15. Juli vom Gipfel des Pico (Azoren), 2275 m	1,1864
5.	Am 16. August auf offener See bei ONO-Wind; 38° 54′ N, 23° 27′ O	1,1859
6.	Am 28. August im Canal bei N-Wind, 49° 18′ N, 6° 23′ O	1,1839
	Mittel:	1,184

Früher hat Verfasser für die Luft in Paris die Werthe 1,1843: 1,182 gefunden. Hiernach kann man also schliefsen, dafs das

[1]) Compt. rend. 121, 819. — [2]) Daselbst 123, 696—697.

Argon ebenso wie Sauerstoff und Stickstoff sehr gleichmäfsig in der Atmosphäre vertheilt ist.

S. Friedländer. Uebersicht über die Chemie des Argons und Heliums [1]). — Der Verfasser giebt einen ausführlichen und erschöpfenden Bericht über die zahlreichen Veröffentlichungen, welche die beiden Gase betreffen.

Henry Wilde. Ueber die Stelle des Heliums im System der Elemente [2]). — Das Helium findet im periodischen System der Elemente keine passende Stellung. Dadurch ist ein neuer Beweis für die Haltlosigkeit dieses Systems gegeben. Die Bemühungen von Deeley, über welche unten berichtet wird, sind geeignet, diese Ansicht noch mehr zu stützen.

Edwin A. Hill. Argon, Prout's Hypothese und das periodische Gesetz [3]). — Da die Richtigkeit des periodischen Gesetzes nach der Ansicht des Verfassers ganz zweifellos dargethan ist, darf man dem Argon nicht das Atomgewicht 40 zuschreiben, sondern mufs es mit dem Atomgewicht 20 zwischen Fluor und Natrium stellen. Das Verhältnifs 1,66 der specifischen Wärme könne auch so erklärt werden, dafs die Moleküle durch eine Repulsivkraft vor directer Berührung geschützt werden und daher keine intramolekularen Bewegungen bei den Zusammenstöfsen erregen. Beim Sauerstoff ist das Verhältnifs der specifischen Wärmen gröfser als beim Chlor, weil die Atome des ersteren fester an einander haften, also geringere Neigung zu innerer Rotation zeigen. Das trifft in noch verstärkterem Mafse beim Argon zu. — Die ziemlich grofse Löslichkeit des Argons im Wasser mag manche Atomgewichtsbestimmungen des Sauerstoffs fehlerhaft gemacht haben. Der Verfasser hält es für möglich, dafs in Uebereinstimmung mit Prout's Hypothese das wahre Atomgewicht des Sauerstoffs 16 sei.

R. M. Deeley. Helium und das Gas X (?) [4]). — Die Untersuchungen von Runge und Paschen haben ergeben, dafs wahrscheinlich das Cleveïtgas neben dem Helium noch ein zweites Element X enthält. Der Verfasser bemüht sich, eine Anordnung der Elemente zu finden, in der beide Gase passende Plätze finden, eine Aufgabe, die natürlich dadurch sehr erschwert wird, dafs von dem Gase X weder die Existenz, noch irgend eine Eigenschaft sichergestellt ist.

---

[1]) Chem. Ind. 19, 30—35 u. 58—66. — [2]) Chem. News 73, 35. — [3]) Sill Americ. J. [3] 49, 405—417. — [4]) Chem. News 73, 13—14.

A. Doroschewsky. Argon und der verdichtete Stickstoff[1]. — Zur Vertheidigung der Ansicht, dafs Argon aus dreiatomigen Stickstoffmolekülen bestehe, führt der Verfasser an, dafs Stickstoff im periodischen System in der Nähe von Elementen stehe, die Neigung zur Bildung allotroper Modificationen besitzen (Sauerstoff, Phosphor, Kohlenstoff). Die Gichtgase der Hohöfen enthalten nach der experimentell nicht gestützten Ansicht des Verfassers kein Argon, weil dasselbe im Hohofen in Stickstoff verwandelt werde. Auch die gröfsere Löslichkeit des Argons in Wasser stehe im Einklang mit der gröfseren Löslichkeit des Ozons im Vergleich mit Sauerstoff.

William Ramsay. Helium, a gaseous Constituent of certain Minerals. Part II — Density[2]. — Verfasser hat festgestellt[3], dafs das aus dem Cleveït erhaltene Gas wenig Stickstoff und keinen Wasserstoff enthielt. Dagegen fand er in den Gasen, die aus Bröggerit, Samarskit und Fergusonit durch Erhitzen im Vacuum erhalten wurden, in allen Fällen reichliche Mengen Wasserstoff. Der Gehalt an Stickstoff ist in allen Fällen nur sehr gering. Nach den Versuchen von Verfasser und Collie konnten in Gasgemischen noch 0,01 Proc. Stickstoff spectroskopisch erkannt werden und zwar im Gemisch mit Helium um so leichter, je höher der Druck ist; bei einem Druck von 4 oder 5 mm war er noch sichtbar. Hiernach können in den Gasen aus obigen Mineralien nur geringe Mengen Stickstoff vorhanden gewesen sein, die, wie Verfasser glaubt, von den Glasröhren, in denen die Mineralien erhitzt wurden oder von der Oberfläche der pulverisirten Mineralien herrühren und die nicht als normaler Bestandtheil der Mineralien angesehen werden können. Das Gas der Mineralien enthielt immer eine beträchtliche Menge Kohlensäure, und da das Kohlenstoffspectrum auch nach der Absorption der Kohlensäure durch Natronkalk bestehen bleibt, so enthält das Gas auch geringe Mengen von reinem Kohlenwasserstoff. Während 1 g Cleveït 7,2 ccm Helium lieferte, gab 1 g Bröggerit etwas weniger als 1 ccm, 1 g Samarskit 0,6 ccm und 1 g Fergusonit 1,1 ccm Helium. Beim Fergusonit wurde die Menge beim Erhitzen für sich allein erhalten, während bei den andern beiden der erhitzte Rückstand mit saurem Kaliumsulfat geschmolzen wurde. Cleveït ist demnach die beste Heliumquelle. Collie fand in dem durch Erhitzen aus Fergusonit erhaltenen Gase 54,7 Proc. Wasserstoff, 13,9 Proc.

---

[1] Ref. Ann. Phys. Beibl. 20, 1; nach Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 27, 257—261. — [2] Lond. R. Soc. Proc. 59, 325—330. — [3] Daselbst 58, 81.

Kohlensäure und 31,2 Proc. Helium und keine Kohlenwasserstoffe. Stickstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Die Bestimmungen des specifischen Gewichtes des aus den Mineralien erhaltenen gereinigten *Helium*gases ergaben (bezogen auf Sauerstoff = 16)

	Heliumgas	Mittel
1. Mischung aus Bröggerit und Cleveïtgas	2,133	—
2. Aus Bröggerit (frische Probe)	2,181	2,181
3. Aus Samarskit		
a) durch Erhitzen im Vacuum erhalten	2,121	2,118
b) durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat erhalten	2,122	
c) dasselbe nochmals über glühendes Kupferoxyd, Natron, Kalk und Phosphorsäureanhydrid geleitet	2,117	
d) dasselbe noch über Magnesium geleitet	2,114	
4. Aus Fergusonit		
a) nur durch Erhitzen erhalten	2,147	2,140
b) desgl. zweite Probe	2,139	
c) „ dritte „	2,134	

Hiernach glaubt Verfasser, da die Versuchsfehler höchstens eine Differenz von 0,014 im specifischen Gewicht möglich erscheinen lassen, mit Lockyer, sowie Runge und Paschen annehmen zu müssen, daſs das Helium verschiedener Herkunft nicht ganz homogen ist. Verfasser weist dann noch darauf hin, daſs das von einer Vacuumröhre mit Cleveïtgas ausströmende Licht in Folge einer gröſseren Intensität der rothen Linie einen stärker orangegelben Ton hat, als das von Röhren mit dem Gase aus Bröggerit, Samarskit und Fergusonit. Auſserdem zeigt das Cleveïtgas auſser den gewöhnlichen Linien zwischen der starken grünen und der starken blauen Linie noch eine Reihe von Linien, die sich in den Gasen aus den drei anderen Mineralien nicht finden. Schlieſslich erwähnt Verfasser noch, daſs Langlet[1]) das spec. Gewicht des Cleveïtgases zu 2,00 fand und er wo möglich ein an dem leichteren Bestandtheil reicheres Gas in Händen hatte.

J. R. Rydberg. Die neuen Grundstoffe des Cleveïtgases[2]). — Verfasser weist darauf hin, daſs es leicht gewesen wäre, mit Hülfe der von ihm bereits vor längerer Zeit hervorgehobenen Beziehung zwischen den Hauptserien und den scharfen Serien die Zusammengehörigkeit der Spectralserien des Heliums mit denen des von Runge und Paschen[3]) im Cleveïtgase entdeckten neuen Elementes (Parhelium, Pa) klar darzulegen. Diese Be-

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 10, 287. — [2]) Ann. Phys. [N. F.] 58, 674—679. — [3]) Astrophys. Journ. 1896, 3, 4—28.

ziehung lautet: „Die Differenz zwischen dem gemeinschaftlichen Grenzwerth der diffusen und scharfen Serien und dem Grenzwerthe der entsprechenden Hauptserien giebt die Wellenzahl (= Anzahl der Wellen in 1 cm) des gemeinschaftlichen ersten Gliedes der scharfen Serien und der Hauptserien.“ Verfasser bemerkt schliefslich noch, dafs die beiden neuen Elemente Helium und Parhelium ebenso wie das Argon ihren Atomgewichten nach sich einer Regelmäfsigkeit unterzuordnen scheinen, auf die er bereits im Jahre 1886 die Aufmerksamkeit gerichtet hat. Diese Regelmäfsigkeit drückt Verfasser folgendermafsen aus: „Wenn man die Atomgewichte der Grundstoffe, welche die ersten Reihen des periodischen Systems bilden, auf ganze Zahlen abkürzt, bekommt man für die Grundstoffe ungerader Valenz ungerade Zahlen von der Form $4n - 1$ und für diejenigen gerader Valenz gerade Zahlen von der Form $4n$.“ Wegen der Unsicherheit der Atomgewichtsbestimmungen und der wachsenden Gröfse der Abweichungen von ganzen Zahlen kann die Regel mit einiger Sicherheit nur für die ersten 22 Grundstoffe (bis Eisen einschliefslich) verfolgt werden. Dabei zeigen sich drei gröfsere Abweichungen, nämlich bei Beryllium (9 statt 8), Stickstoff (14 statt 15) und Scandium (44 statt 43), während die Reihe Platz bietet für das Helium (4) und Argon (20), sowie für einen Grundstoff mit dem Atomgewicht 3, das möglicher Weise für das Parhelium passen könnte. Aufserdem fehlen noch Grundstoffe mit den abgekürzten Atomgewichten 36, 44 und 47. Verfasser giebt eine tabellarische Uebersicht der ersten 22 Grundstoffe nach seiner Anordnung.

W. A. Tilden. An Attempt to determine the Condition in which Helium and the associated Gases exist in Minerals[1]). — Es ist nicht anzunehmen, dafs Helium in den Mineralien in einer chemischen Verbindung vorhanden ist, weil beim Behandeln derselben keine Wasserstoffverbindungen des Heliums erhalten werden und die anderen Elemente in gesättigten Verbindungen vorhanden sind. Es ist daher zu untersuchen, ob das Gas, welches sich beim Erhitzen oder bei der Behandlung mit Säuren entwickelt, in den Mineralien in Höhlungen eingeschlossen oder im Zustande der Occlusion vorhanden ist. Gepulverte Monazite wurden in Hartglasbirnen im Vacuum nach und nach auf 446° (Siedepunkt des Schwefels) erhitzt. Die erste Gasentwicklung, bestehend aus Kohlensäure und Wasserdampf, erfolgte bei 60°; bis 130° wurden weitere kleine Mengen Kohlensäure entwickelt. Bei

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 59, 218—224.

130 bis 140° wurde zuerst Gas erhalten, welches die Heliumlinie D_3 zeigte, aber noch zu $^9/_{10}$ aus Kohlensäure bestand. Die bis 235° flüchtigen weiteren Gasmengen bestanden bis zu drei Viertel aus Kohlensäure, der Rest war heliumhaltiges Gas; ebenso wurden bis 446° noch weitere kleine solche Gasmengen erzeugt. Cleveït verhielt sich ähnlich. Ein bis auf ein Glimmerblättchen reiner Krystall (3,7 g) zeigte bei 110° zuerst eine plötzliche Entwicklung von heliumhaltigem Gase. Bei weiterem Steigern der Temperatur wurden noch weitere kleinere Mengen von heliumhaltigem Gase erhalten. Auf 160° erhitztes Cleveïtpulver nahm bei neunwochenlanger Einwirkung bei normalem Druck kein kohlensäurefreies, heliumhaltiges Gas aus Cleveït wieder auf, dagegen wurde bei einem Druck von $2^1/_2$ Atmosphären, bei gewöhnlicher Temperatur, das Gas theilweise von dem auf 170° erhitzten Cleveïtpulver wieder aufgenommen und zwischen 115 und 150° im Vacuum ungefähr $^1/_{24}$ des Volumens an einem aus Wasserstoff, Helium und Stickstoff bestehenden Gase wieder abgegeben. Es wird daher Helium von Cleveït unter Druck absorbirt; dagegen nicht von künstlichem Bleiuranat. Eisenblech absorbirte Spuren von Helium, jedoch weniger als Wasserstoff; Palladiumblech absorbirte kein Helium, ebensowenig Granit. — Letzterer enthält übrigens im ungeglühten Zustande wesentliche Mengen Wasserstoff. — Es scheint also Helium in den Mineralien in einem ähnlichen Zustande zu existiren, in welchem sich der Wasserstoff mit manchen Metallen oder das Kohlenoxyd mit dem Eisen verbunden findet, im Zustande der „Occlusion“, deren Beständigkeit von Temperatur und Druck abhängt.

H. Moissan. Action du fluor sur l'argon [1]. — Verfasser fand, dafs Titan, Bor, Lithium und Uran beim Erhitzen in einer Argon-Atmosphäre nicht auf dieses Gas einwirken. Auch bei dem Vermischen von Fluor und Argon in einem Platincylinder, der mit Fluor gefüllt war und in den das Argon eingeleitet wurde, konnte weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei längerer Einwirkung des Inductionsfunkens eine Einwirkung der beiden Gase auf einander wahrgenommen werden.

P. Villard. Combinaison de l'argon avec l'eau [2]. — Das Argon verbindet sich mit Wasser unter Bildung eines krystallisirten, dissociirbaren Hydrates ähnlich bereits bekannten Hydraten von Gasen. Zur Darstellung des Hydrates wird Argon bei Gegenwart von auf 0° abgekühltem Wasser auf ca. 150 Atmosphären comprimirt. Es genügt die Abkühlung einer Stelle der Röhre, bis an

[1]) Ann. chim. phys. [7] 8, 141—144. — [2]) Compt. rend. 123, 377—379.

derselben das Wasser fest wird. Sofort beginnt von jenem Punkte aus eine Krystallisation. Die den Wänden der Röhre anliegende Wasserschicht verwandelt sich in farblose, mit der Lupe sichtbare Krystalle, die wahrscheinlich aus einem Argonhydrat bestehen. Die Reaction kann in gleicher Weise hervorgerufen werden durch die Gegenwart eines Krystalles des Hydrates, der von einem vorhergehenden Versuche herrührt. Dagegen bilden sich die Krystalle nicht, wenn man das Argon nur bei Gegenwart von abgekühltem Wasser comprimirt. Diese Erscheinungen sind genau dieselben, welche man bei allen Gasen beobachtet, die ein Hydrat bilden. Wie alle Hydrate der Gase ist das Argonhydrat dissociirbar; bei 0° beträgt die Dissociationstension ungefähr 105 Atmosphären, bei + 8° erreicht sie 210 Atmosphären. Stickstoff, Sauerstoff und auch Luft verbinden sich ebenso wie Argon mit Wasser, jedoch nur unter wesentlich höherem Druck. Verfasser beschreibt dann noch die Darstellung und Reinigung des Argons, das er zu seinen Versuchen verwendete. Es wurde gewonnen aus dem atmosphärischen Stickstoff, der mit einem frisch ausgeglühten Gemisch von Magnesium und frisch geglühtem Aetzkalk bei dunkler Rothgluth behandelt wurde. Um es von einem geringen Wasserstoffgehalte zu befreien, wurde das Argon bei Gegenwart von Sauerstoff und Kalilauge andauernd der Einwirkung des elektrischen Funkens unterworfen bis zum fast vollständigen Verschwinden der Linien des Stickstoffspectrums. Der Sauerstoff wurde dann durch alkalische Pyrogallussäure entfernt. Nach dem Trocknen bis zum Verschwinden des Wasserstoffspectrums zeigte das Gas sehr deutlich und schön das Argonspectrum. Bei einem anderen Versuch wurde das Argon durch Ueberleiten über erhitztes Kupferoxyd und dann über Kalihydrat gereinigt. Das Gas war ebenso rein, wie im ersten Falle.

Phosphor.

M. Bals. Verfahren, amorphen Phosphor als Ersatz für gelben Phosphor zur Herstellung von Zündmassen geeignet zu machen [D. R.-P. 89700][1]. — Rother Phosphor wird in geschmolzenen Schwefel eingerührt. Hierbei darf die Erhitzung nicht so weit gehen, dafs der Phosphor schmilzt, da sich sonst eine hygroskopische und für den vorliegenden Zweck ungeeignete Verbindung von Schwefel mit Phosphor bildet.

[1]) Ber. 29, Ref. 1187.

J. W. Retgers. Die Umwandlung des gelben Phosphors in rothen [1]). — Verfasser hat durch Erwärmen zwischen Object und Deckglas eine anscheinend amorphe und eine reguläre Form des weifsen Phosphors gewonnen. Bei stärkerem Erwärmen zwischen zwei Objectgläsern bezw. im zugeschmolzenen Röhrchen wird der weifse Phosphor weinroth bis braun, alsdann graphitähnlich schwarzbraun bis chocoladenfarbig. Bei 24stündigem Erhitzen auf 240° entsteht ein scharlachrothes Sublimat von „amorphem rothem Phosphor“, das Verfasser für regulär hält und welches zwischen dem farblosen und dem dunkel carmoisinroth durchscheinenden, doppeltbrechenden Phosphor stehen soll.

Th. Bokorny. Ueber die Wasserlöslichkeit des Phosphors und die Giftwirkung wässriger Phosphorlösungen [2]). — Obwohl das Wasser, in welchem Phosphor längere Zeit gelegen hat, einen starken Geruch nach Phosphor annimmt, erhält man beim langsamen Eindampfen des Wassers nur Spuren von Phosphor. Löst man den Phosphor aber zuerst in guten Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, mischt diesen dann mit Alkohol und giefst dann die Auflösung in viel Wasser, so kann man leicht wässrige Phosphorlösungen von bestimmtem und nicht unerheblichem Phosphorgehalte bekommen. Diese Lösungen liefern beim Eindampfen einen feinen weifsen Niederschlag von meist undeutlichen, zum Theil aber auch mehr oder minder gut ausgebildeten mikroskopisch kleinen Phosphorkryställchen (Rhombendodekaëder). Giefst man die alkoholische Schwefelkohlenstofflösung in zu wenig Wasser, so scheidet sich ein Theil des Phosphors als feiner weifser Niederschlag aus, setzt man keinen Alkohol hinzu, so mischt sich die Schwefelkohlenstofflösung zu schlecht mit dem Wasser. Bokorny löste 0,1 g weifsen Phosphor in 0,5 ccm Schwefelkohlenstoff und versetzte die Lösung dann mit 0,5 ccm Aether und 1 ccm Alkohol (hierbei schied sich eine geringe Menge Phosphor aus). Diese Lösung wurde sehr langsam und unter beständigem Umrühren zu 500 ccm destillirtem Wasser gesetzt, so dafs eine wässrige Phosphorlösung von ungefähr 1 : 5000 entstand, die einen starken Phosphorgeruch hatte. Da zur Controle hergestellte Mischungen derselben Lösungsmittel ohne Phosphor Giftwirkungen zeigten, so wurden Aether und Schwefelkohlenstoff auf folgende Weise entfernt: 0,1 g Phosphor wurden in etwas Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung mit etwas Aether und dann mit

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 26, 633; Ref. nach Zeitschr. anorgan. Chem. 5, 211. — [2]) Chemikerzeit. 20, 1022.

heifsem Alkohol vermischt; die klare Lösung wurde noch heifs in 500 ccm kochend heifses Wasser gegossen und das Ganze nochmals kurz aufgekocht, wodurch der Aether und Schwefelkohlenstoff verflüchtigt wurden. Die wässrige Lösung setzte fast keinen Phosphor ab, reagirte neutral, roch stark nach Phosphor und rauchte. Den Schlufs der Arbeit bilden Versuche über die Giftwirkung von wässrigen Phosphorlösungen auf Algen und Thiere.

W. Tischtschenko und N. Sawoiko. Ueber die Wirkung des Wasserstoffs auf den rothen Phosphor [1]). — Retgers hat angegeben, dafs rother Phosphor sich sehr leicht mit Wasserstoff verbindet. Die Verfasser fanden, dafs selbst beim Erhitzen bis 360° sorgfältig gereinigter rother Phosphor mit Wasserstoff keinen Phosphorwasserstoff bildet. Der gewöhnliche rothe Phosphor enthält, weil zu seiner Reinigung Natronlauge benutzt wird, die mit dem Phosphor unterphosphorige Säure und phosphorige Säure bildet, Einschlüsse dieser Säuren resp. ihrer Salze. Bei deren Zersetzung tritt Phosphorwasserstoff auf, der aus rothem Phosphor auch erhalten wurde, als derselbe in einem Strome von trocknem Kohlenoxyd erhitzt wurde. Verdampft man den gewöhnlichen rothen Phosphor im Wasserstoffstrome, so bleibt ein glasiger Niederschlag von Metaphosphorsäure und Metaphosphaten zurück. Diese Substanzen bilden sich aus den Hypophosphiten und Phosphiten neben dem Phosphorwasserstoff beim Erhitzen. Gleiche Ergebnisse hat auch Vandewelde [2]) erhalten.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main. Verfahren zur Darstellung eines phosphorhaltigen Productes aus gasförmigem Phosphorwasserstoff und Carbonylchlorid [D. R.-P. 89 599] [3]). — Man läfst gasförmigen Phosphorwasserstoff auf Phosgen, am besten in Lösung (Toluol oder Chloroform) einwirken. Die neue *Verbindung*, $CO(PH_2)_2$, scheidet sich als gelbes Pulver ab, das zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen wird. Es ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich und soll als Medicament verwendet werden.

A. Besson. Action du chlorure de carbonyle sur quelques composés hydrogénés [4]). — Den früheren Untersuchungen [5]) über die Darstellung gemischter Halogenderivate der Kohlensäure fügt Verfasser weitere Ergebnisse zu. Die Operationen geschehen im geschlossenen Rohr. Bromphosphonium löst sich in der Kälte

---

[1]) Ref. Ann. Phys. Beibl. 20, 2; nach Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 27, 185—189. — [2]) Belg. Akad. Bull. 29, 400. — [3]) Ber. 29, Ref. 1195. — [4]) Compt. rend. 122, 140—142. — [5]) Daselbst 120.

in Carbonylchlorid; bei 50° tritt vollständige Zersetzung ein unter Bildung von Kohlenoxyd und der Phosphorwasserstoffe PH_3 und P_4H_2. Trockner Jodwasserstoff löst sich ebenfalls unter — 20°; über 0° tritt schon Zersetzung unter Jodabscheidung ein. Jodphosphonium reagirt in der Kälte. Das Reactionsproduct zersetzt sich auch schon unterhalb 10° unter Bildung von Phosphorjodür, P_2J_2, und Phosphor. Trockner Phosphorwasserstoff scheint nicht auf Carbonylchlorid zu reagiren. Schwefelwasserstoff reagirt in der Kälte nicht. Wasserstoffhypersulfid liefert bei 200° Carbonylsulfid, COS. Selenwasserstoff löst sich in der Kälte in Carbonylchlorid. Das zersetzliche Product scheidet gegen 200° Selen aus, das bei 230° in Selenchlorür übergeht.

W. A. Tilden und R. E. Barnett. Das Molekulargewicht und die Formel von Phosphorsäureanhydrid und von Metaphosphorsäure [1]. — Die Dampfdichte der beiden Verbindungen wurde bei heller Rothgluth bestimmt. Die Werthe entsprechen den Formeln P_4O_{10} resp. $H_2P_2O_6$. Es tritt dadurch die Analogie des Phosphorsäureanhydrids zum Phosphorigsäureanhydrid, Arsenigsäureanhydrid, Antimonigsäureanhydrid, Sulfophosphorigsäureanhydrid und dem Thiophosphorsäureanhydrid hervor, denen nach ihrer Dampfdichte die Formeln P_4O_6, As_4O_6, Sb_4O_6, P_4S_6 und $P_4O_6S_4$ zukommen. Die der Formel P_2S_5 entsprechende Dampfdichte des Schwefelphosphors rührt wahrscheinlich von einer Dissociation der Moleküle P_4S_{10} her.

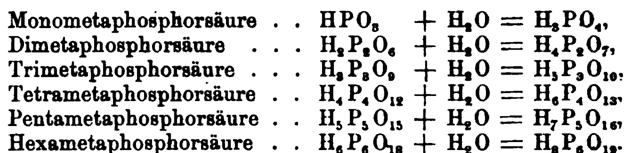
Charles T. Tyrer. Note on Acid Hypophosphorous [2]. — In der Arbeit werden die Methoden der Darstellung der hypophosphorigen Säure besprochen, von denen der Darstellung durch Zersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure vor den beiden anderen (Zersetzung des Calciumsalzes mit Schwefelsäure oder Oxalsäure und Zersetzung des Kaliumsalzes mit Weinsäure) der Vorzug gegeben wird, obgleich die hypophosphorige Säure auch geringe Mengen Baryumsulfat löst. Auch wird darauf hingewiesen, dafs die Säure stärker auf Glas und Porcellan einwirkt, als concentrirte Phosphorsäure. Die beim Neutralisiren der hypophosphorigen Säure sich bisweilen bildenden Ausscheidungen bestehen aus Kieselsäure.

Martin Stange. Ueber einige Metallverbindungen der Triphosphorsäure [3]. — Schwarz [4] hat durch Vereinigen von Meta- und Pyrophosphat eine Schmelze bekommen, welche beim Auflösen

---

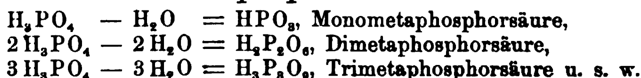
[1]) Chem. Soc. J. 69, 154—161. — [2]) Pharm. Journ. [4] 3, 94—95. — [3]) Zeitschr. anorgan. Chem. 12, 444—463. — [4]) Daselbst 9, 249.

in Wasser und Verdunsten ein einheitlich krystallisirendes Natriumsalz, $Na_5P_3O_{10}$ + 8 aq., ergab, das beim Behandeln mit Co-, Ni- und Zn-Salzen krystallinische Verbindungen, z. B. $CoNa_3P_3O_{10}$ + 12 aq., $Zn_2NaP_3O_{10}$ + $9^1/_2$ aq. lieferte. — Schwarz bezeichnet das Natriumsalz als Natriumverbindung der Triphosphorsäure und legt für diese Verbindungen die Reihe der Polymetaphosphorsäuren zu Grunde, aus denen er durch Addition von je 1 Mol. Wasser die entsprechenden Phosphorsäuren bekommt, z. B.:

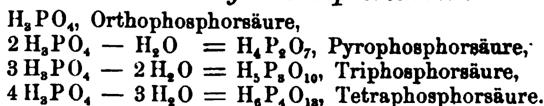

Monometaphosphorsäure . . $HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$,
Dimetaphosphorsäure . . . $H_2P_2O_6 + H_2O = H_4P_2O_7$,
Trimetaphosphorsäure . . . $H_3P_3O_9 + H_2O = H_5P_3O_{10}$,
Tetrametaphosphorsäure . . $H_4P_4O_{12} + H_2O = H_6P_4O_{13}$,
Pentametaphosphorsäure . . $H_5P_5O_{15} + H_2O = H_7P_5O_{16}$,
Hexametaphosphorsäure . . $H_6P_6O_{18} + H_2O = H_8P_6O_{19}$.

Diese Reihe zeigt aufser der Tetrametaphosphorsäure noch zwei neue Glieder, nämlich die Penta- und Hexametaphosphorsäure, die vorläufig nur in der Theorie bestehen. — Verfasser schlägt deshalb vor, die Polymetaphosphorsäuren von den anderen Phosphorsäuren abzuleiten, und erhält, indem er die wasserstoffreichste Verbindung, die Orthophosphorsäure, zu Grunde legt, durch partielle Wasserentziehung:

a) Die Reihe der Metaphosphorsäuren:


$H_3PO_4 - H_2O = HPO_3$, Monometaphosphorsäure,
$2H_3PO_4 - 2H_2O = H_2P_2O_6$, Dimetaphosphorsäure,
$3H_3PO_4 - 3H_2O = H_3P_3O_9$, Trimetaphosphorsäure u. s. w.

b) Die Reihe der übrigen Phosphorsäuren:

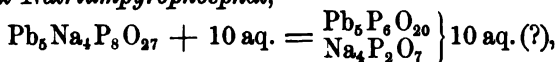

H_3PO_4, Orthophosphorsäure,
$2H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_7$, Pyrophosphorsäure,
$3H_3PO_4 - 2H_2O = H_5P_3O_{10}$, Triphosphorsäure,
$4H_3PO_4 - 3H_2O = H_6P_4O_{13}$, Tetraphosphorsäure.

Es besitzt diese Art der Anordnung in experimenteller Hinsicht eine gewisse Berechtigung, da alle Phosphorsäuren aus dem Orthophosphat zu erhalten sind und wiederum durch Wasseraufnahme in solches übergehen können. — *Triphosphorsaures Natrium*, $Na_5P_3O_{10}$. Verfasser fand die Angaben von Schwarz über den charakteristischen Unterschied von triphosphorsaurem und pyrophosphorsaurem Natron, welcher darin bestehen soll, dafs in Folge der Bildung von löslichen Doppelsalzen die Triphosphorsäure mit einem Ueberschufs einiger Schwermetallsalze (Co-, Ni-, Cu-, Cd-Sulfat) in verdünnten Lösungen keine Fällung und in concentrirten Lösungen keine vollständige Fällung erfolgt, nur theilweise bestätigt. Verfasser bekam in allen Fällen einen bleibenden Niederschlag, wenn eine gewisse Sättigungsphase zwischen Tri-

phosphatlösung und Metallsalz erreicht war. Der entstehende amorphe Niederschlag löste sich in einigen Fällen (so beim Kobalt, Nickel und Aluminium), sowohl in überschüssigem Triphosphat, wie auch in den angewandten Metallsalzlösungen. Auch der von Schwarz angeführte Zerfall des Triphosphats in Tetraphosphat beim Umsetzen mit Bleisalzen ist wegen der gleichzeitigen Fällung von Tetraphosphat und Pyrophosphat durch die Analyse nicht nachweisbar. — Verfasser hält bis dahin die Existenz der Triphosphorsäure als nicht hinreichend bewiesen, da das Natriumsalz auch ein Doppelsalz der Pyro- und Metaphosphorsäure sein könne, wofür verschiedene Salzbindungen sprechen. Für die Existenz der Triphosphorsäure ist indefs vorzubringen: 1. Dafs das Natriumsalz, $Na_5P_3O_{10} + 8$ aq., nicht aus den Componenten in wässriger Lösung entsteht. 2. Dafs, da Triarsenide und Triantimonide existiren, für den noch mehr metalloiden Phosphor solche Bildungen noch eher anzunehmen sind. — Verfasser glaubt durch seine Untersuchungen die Existenz der Triphosphorsäure aufser Zweifel gestellt zu haben. — Die Triphosphorsäure ist eine unbeständige Säure, welche etwa die Acidität der Pyrophosphorsäure besitzt. Das vollständig gesättigte Salz zeigt alkalische Reaction wie das der Pyrophosphorsäure. Die Verbindungen der Triphosphorsäure zerfallen leicht in die Verbindungen der Pyro- und Metaphosphorsäure, weshalb diese Reihe der Polyphosphorsäuren anscheinend mit dem Tetraphosphat schliefst. — Die Zersetzungserscheinungen mit den Blei- und Silbersalzen werden wahrscheinlich durch den sauren Charakter derselben bedingt. — Zur Darstellung der Triphosphate wurden 111,8 g Pyrophosphat und 73,1 Thle. Phosphorsalz etwa 20 Minuten auf Hellrothgluth gehalten. — Die erhaltenen vierseitigen rechtwinkligen Blättchen zeigten die Zusammensetzung $Na_5P_3O_{10} + 8$ aq. Das Salz zerfällt bei der Einwirkung von Hitze und Säuren in Pyro- und Metaphosphat; bei der Einwirkung von Ammoniak konnte Verfasser jedoch entgegen Schwarz die Bildung von Orthophosphat nicht nachweisen. Im Allgemeinen lassen sich alle Triphosphate in eine der folgenden drei Typen unterordnen: $R_5(P_3O_{10})_2$, $R_2NaP_3O_{10}$, $RNa_3P_3O_{10}$. Bei der Untersuchung der *Kobalt-*, *Nickel-*, *Zinksalze der Triphosphorsäure*, $CoNa_3P_3O_{10} + 12$ aq., $Zn_2NaP_3O_{10} + 9^1/_2$ aq., erhielt Verfasser dieselben Resultate wie Schwarz. Verfasser erhielt die Kobalt- und Nickelverbindungen sehr bald als feine homogene Prismen, entgegen Schwarz, der sie als erbsengrofse Conglomerate erst nach einigen Tagen erhielt. Dies führt Verfasser auf die Verwendung eines metaphosphathaltigen Natriumsalzes zurück.

— *Ferrotrinatriumtriphosphat*, $FeNa_3P_3O_{10} + 11^1/_2 aq.$, entsteht beim Vermischen einer Lösung von Eisenoxydulsulfat mit Natriumtriphosphat, bis ein schwach weifsgrauer Niederschlag entsteht; nachdem derselbe schnell abfiltrirt ist, scheidet sich aus der durch fortschreitende Oxydation braun werdenden Lösung ein weifses flockiges Product ab, welches aus äufserst feinen homogenen Nadeln besteht, die auf Thon gestrichen eine seidenglänzende, bei Luftabschlufs schneeweifs bleibende Masse bilden. Das Salz ist im trocknen Zustande sehr beständig, verändert sich aber feucht und in Wasser suspendirt sehr rasch in Folge Sauerstoffaufnahme. In Salpetersäure löst sich das Salz anfangs klar auf, erstarrt aber in concentrirter Lösung beim Erwärmen unter explosionsartiger Entwicklung von Stickoxyd zu einer Gallerte von Ferripyrophosphat, welche von Salpetersäure, selbst beim Kochen, nicht gelöst wird. Beim Erhitzen des Salzes zum Schmelzen scheidet sich in Säuren unlösliches Eisenoxydul ab. Das Salz verliert sein Wasser erst vollständig beim Schmelzen. — Die diesem Salz entsprechende Eisenoxydverbindung konnte Verfasser nicht darstellen. — *Magnesiumtrinatriumtriphosphat*, $MgNa_3P_3O_{10} + 13 aq.$, entsteht beim Zusatz einer Chlormagnesiumlösung zu einer Triphosphatlösung, bis ein geringer bleibender Niederschlag sich bildet, der schnell durch Zusatz von etwas Triphosphat vertrieben wird. Da sich die Verbindung sehr bald als flockiger Niederschlag abscheidet, ist ein vorheriges Abfiltriren des anfangs durch den Ueberschufs von Chlormagnesium entstehenden Niederschlages unmöglich. — Das Salz bildet mikroskopisch kleine, weifse Nädelchen, die anscheinend mit dem Eisensalz isomorph sind, und an der Luft in Folge Verlustes von Krystallwasser nicht beständig sind. Beim Erhitzen bläht sich das Salz wie Borax und schmilzt bei Rothgluth zu einem klaren, in Säuren leicht löslichen Glase. — *Mangantrinatriumtriphosphat*, $MnNa_3P_3O_{10} + 12 aq.$, entsteht beim Vereinigen einer Mangansulfatlösung mit Triphosphat. Nachdem sich der anfangs entstehende röthliche Niederschlag in überschüssigem Natriumsalz gelöst hat, beginnt nach etwa fünf bis zehn Minuten die Abscheidung der obigen Verbindung in mikroskopisch kleinen, rechtwinklig begrenzten Prismen, die auf Thon getrocknet ein schneeweifses, wolliges Conglomerat von Krystallen darstellen, die sich in Wasser in geringem Mafse lösen. Die beständige wässrige Lösung setzt beim langsamen Verdunsten Krystalle von makroskopischer Ausbildung ab. — Beim Entwässern zeigt das Salz dieselben Eigenschaften wie das Zinksalz. Das entstehende Glas, welches in der Hitze

farblos ist, färbt sich beim Erkalten schwach violett und ist in Schwefelsäure leicht löslich. — *Trikupfernatriumpyrophosphat*, $Cu_3Na_2P_4O_{17} + 10$ aq., scheidet sich beim Behandeln einer Natriumtriphosphatlösung mit Kupfersulfat nach einigen Tagen aus dem Filtrate als krystallinisches, hellgrünes Pulver ab, wenn man den durch einen Ueberschufs von Kupfersulfat sofort entstehenden Niederschlag abfiltrirt. Das im getrockneten Zustande allmählich weifs werdende Krystallmehl ist in Wasser unlöslich; beim Entwässern sintert es bei starkem Glühen unter öfterer Farbenänderung nur etwas zusammen, ohne zu schmelzen; es bleibt dabei in Salpetersäure und Salzsäure löslich. — Ein bis auf einen geringeren Wassergehalt ($3^1/_2$ Mol.) gleich zusammengesetztes Salz wurde bereits von Fleitmann und Henneberg[1]) aus Kupfersulfat und Natriumpyrophosphat erhalten. Die Triphosphorsäure war mithin bei der vom Verfasser angewandten Methode vollkommen zersetzt. — *Cupritrinatriumtriphosphat*, $CuNa_3P_3O_{10} + 12$ aq., dagegen wurde erhalten, wenn man nur so viel Kupfersulfat zu der Triphosphatlösung zusetzte, wie für die Entstehung dieser Verbindung nothwendig ist, nämlich auf 1 g Triphosphat 0,486 g Krystallkupfersulfat. Nach ein bis zwei Tagen setzten sich aus der Lösung, die nicht zu verdünnt sein darf, wohl ausgeprägte, glänzende blaugrüne Prismen von bis zu 1 cm Länge ab. — Das Salz zerfliefst nach ein bis zwei Monaten allmählich zu einer blaugrünen, teigartigen Masse. — Die Löslichkeit des Salzes in Wasser ist nicht sehr grofs. Beim Erhitzen schmilzt es anfangs im eigenen Krystallwasser und verhält sich dann wie das Zinksalz. Das entstehende, in Säuren leicht lösliche Glas ist in der Hitze gelb, in der Kälte blaugrün. — *Bleitriphosphat-Natriumpyrophosphat*,



$$Pb_5Na_4P_8O_{27} + 10\,\text{aq.} = \left.\begin{matrix} Pb_5P_6O_{20} \\ Na_4P_2O_7 \end{matrix}\right\} 10\,\text{aq.}\,(?),$$

entstand, wenn man zu einer Triphosphatlösung so lange säurefreie Bleinitratlösung hinzugab, bis eben ein Niederschlag zu entstehen anfing. Nachdem derselbe durch ein paar Tropfen Triphosphatlösung entfernt war, schied sich das Doppelsalz als kleine, schwach gelbliche Wärzchen von undeutlicher Krystallform ab. Beim Entwässern schmilzt das Salz zu einem farblosen, durchsichtigen, in Salpetersäure ziemlich leicht löslichen Glase. — Ein *amorphes Bleisalz* von wechselnder Zusammensetzung entstand bei Anwendung eines Bleiüberschusses. Verfasser konnte

[1]) Ann. Chem. 65, 388.

hierbei nicht eine Spaltung zur Tetraphosphorsäure, wie dies Schwarz fand, constatiren. — *Trisilbernatriumpyrophosphat*, $2[Ag_3NaP_2O_7] + \frac{1}{2}$ aq. (?). Bei der Darstellung des Silbersalzes in ähnlicher Weise wie beim Bleisalz entstand ein complicirtes Pyrophosphat, jedoch konnte kein bestimmtes Individuum erhalten werden. Dagegen entstand beim allmählichen Zusatz von 50 ccm 2proc. Silbernitratlösung zu einer kaltgesättigten Lösung von 20 g krystallinischem Natriumpyrophosphat ein weifses, lichtempfindliches, sehr fein krystallinisches Silbersalz von obiger Zusammensetzung mit wechselndem geringen Wassergehalt. Beim starken Erhitzen entsteht eine braune Flüssigkeit, welche beim Erkalten citronengelb wird und krystallinisch erstarrt, wobei sich Orthophosphat bildet. — Die amorphen Salze der Triphosphorsäure, sowie die krystallisirten, welche als Doppelsalze von Meta- und Pyrophosphaten aufgefafst werden können, bieten keinen hinlänglichen Beweis für die Existenz einer Triphosphorsäure. Da, wie oben gezeigt wurde, einige Metalle in einem Ueberschufs von Triphosphat unter Doppelsalzbildung löslich sind und nach einem gewissen Sättigungsverhältnifs mit der Natriumsalzlösung einen bleibenden Niederschlag absetzen, so war hierin ein Mittel vorhanden, das Verhalten der Triphosphatlösung zu vergleichen mit dem eines gleich zusammengesetzten Gemenges aus Metaphosphat und Pyrophosphat. Dieses Gemenge wurde durch Kochen einer Triphosphatlösung hergestellt. Je 50 ccm dieser Lösungen wurden mit Metallsalzlösungen (1 : 10) titrirt. — Hierbei wurde von den Metallsalzlösungen von Eisenoxydul, Blei, Mangan, Cadmium mehr verbraucht für die Sättigung der Triphosphatlösung als für das Gemisch von Meta- und Pyrophosphat. Chrom bildete als Triphosphat überhaupt kein Doppelsalz, dagegen wohl als Meta- und Pyrophosphatgemisch. Beim Cadmium schied sich aus der Triphosphatlösung überhaupt nichts ab, aus der gekochten dagegen nach kurzer Zeit ein Haufwerk von Krystallen. — Die in beiden Lösungen entstehenden Salze unterscheiden sich auch zum Theil durch Farbe und durch die Beschaffenheit der Fällung (amorph oder krystallinisch).

Berthelot und André. Recherches sur l'acide phosphorique: dosage de l'acide pyrophosphorique [1]). — Verfasser wollen Unterscheidungsmerkmale für die Ortho- und Pyrophosphorsäure ermitteln und namentlich die Bedingungen feststellen, unter denen sich die Pyrophosphorsäure bildet und verändert. — In der vor-

---

[1]) Compt. rend. **123**, 773—776.

liegenden Mittheilung beschäftigen sie sich mit der Bestimmung der Pyrophosphorsäure. Man fällt dieselbe durch eine Mischung von Magnesiumchlorid, Ammoniumchlorid und Ammoniumacetat bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von Essigsäure und digerirt das Ganze drei bis vier Stunden im kochenden Wasserbade. Unter diesen Bedingungen scheidet sich Magnesiumpyrophosphat aus, während das Orthophosphat in Lösung bleibt. Da jedoch die Zusammensetzung des Niederschlages schwankend ist, so wird die ausgeschiedene Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure übergeführt und diese als Phosphorsäure-Ammoniakmagnesia gefällt. Verfasser stellten sich eine wässrige Lösung von bekanntem Gehalt an Pyrophosphorsäure her durch Auflösen von krystallisirtem reinen Natriumpyrophosphat. Sie kochten ein bestimmtes Volumen dieser Lösung einige Stunden mit Salpetersäure, wodurch das Pyrophosphat in das Orthophosphat übergeführt wurde. Die Orthophosphorsäure bestimmten sie dann in gewöhnlicher Weise als phosphorsaure Ammoniakmagnesia. Die hierbei aus dem erhaltenen Magnesiumpyrophosphat berechnete Menge Pyrophosphorsäure stimmte mit der angewandten Menge überein. Darauf wurde in einem zweiten bestimmten Volumen obiger Lösung die Pyrophosphorsäure auf die oben angeführte Weise als pyrophosphorsaure Magnesia gefällt. Wenn man hierbei die Pyrophosphorsäure mit einer Mischung von Magnesiumchlorid, Ammoniumchlorid und freiem Ammoniak (Magnesiamixtur) fällt, so kann der Niederschlag in einem grofsen Ueberschufs des Ammoniaksalzes wieder gelöst werden. Giebt man aber Essigsäure im Ueberschusse zu, so scheidet sich der Niederschlag nicht sofort wieder aus, sondern erst beim Kochen, und nach ungefähr einstündigem Kochen ist die Fällung vollständig. Dieses Verfahren kann auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Orthophosphat, nicht aber von Metaphosphat angewendet werden, weil diese Säure gleichfalls in Essigsäure unlösliche Magnesiumsalze bildet. Die Untersuchungen über die Zusammensetzung dieses Niederschlages nach dem Auswaschen und Glühen ergaben, dafs derselbe weniger Phosphorsäure, aber je nach den Bedingungen der Fällung mehr Magnesia enthält als der Formel $Mg_2P_2O_7$ entspricht, doch enthält er die Gesammtmenge der vorhandenen Pyrophosphorsäure, da das Filtrat frei von Phosphorsäure ist. Verfasser geben dann noch einige Analysenresultate von Trennungen von Pyro- und Orthophosphorsäure, die eine hinlängliche Genauigkeit der Trennungsmethode zeigen.

Berthelot und André. Transformations de l'acide pyro-

phosphorique[1]). — Die Pyrophosphorsäure kann man darstellen durch Erhitzen von Dinatriumphosphat und Fällen derselben aus wässriger Lösung als Bleisalz, das man durch Schwefelwasserstoff zersetzt, oder besser als Silbersalz, das man durch eine genau berechnete Menge Salzsäure zersetzt. — Verfasser suchen die Fragen zu beantworten: 1. enthalten die so erhaltenen Lösungen reine Pyrophosphorsäure und in welchem Grade hält sich diese Säure auf die Dauer; 2. kann die Pyrophosphorsäure auch direct erhalten werden durch mäfsigen Wasserentzug aus der Orthosäure, während bekanntlich die Wasserentziehung schliefslich zur Metaphosphorsäure führt. 1. Verfasser stellten sich eine Pyrophosphorsäurelösung, wie oben angegeben, mittelst des Bleisalzes her und entfernten den Ueberschufs des Schwefelwasserstoffs, ohne zu erhitzen, indem sie die Lösung mehrere Stunden im Vacuum über festem Kalihydrat stehen liefsen. Die Lösung enthielt 6,82 g Phosphor im Liter. Dieselbe wurde titrirt mit Natronlauge bei Anwendung sowohl von Tropäolin als auch von Phenolphtaleïn als Indicator. Die mit dem letzten Indicator verbrauchte Alkalimenge war doppelt so grofs, als die bei Tropäolin verbrauchte. Dies entspricht den Eigenschaften der Pyrophosphorsäure, deren Basicität zur einen Hälfte der einer starken, zur anderen aber der einer schwachen Säure entspricht. Ebenso verhält sich auch die Orthosäure. Aus den Resultaten der Titration geht also hervor, dafs die Säurelösung keine Metaphosphorsäure enthält. Es hat sich also die Pyrosäure nicht in Ortho- und Metasäure gespalten, während umgekehrt die Umwandlung der Metasäure in die Orthosäure bekanntlich viel schneller erfolgt. Die obige Pyrophosphorsäurelösung wurde drei Monate bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, um die Bildung von Ortho- und Metasäure zu verfolgen. Verfasser bestimmten in der Lösung nach der in obiger Mittheilung angegebenen Methode die Pyrophosphorsäure und fanden, dafs schon während der zur Darstellung dienenden Operationen 9 Proc. des Phosphors in Orthophosphorsäure verwandelt worden, und dafs die Bildung derselben andauernd zunahm, so dafs nach drei Monaten noch weitere 47,9 Proc. des Phosphors in Orthosäure verwandelt waren, und die Lösung zu dieser Zeit nur noch 43,1 Proc. Pyrophosphorsäure enthielt. Da während der ganzen Zeit der Titer der Flüssigkeit constant blieb, so ist eine gleichzeitige Bildung von Metasäure ausgeschlossen. Die Schnelligkeit der Umwandlung der

[1]) Compt. rend. 123, 776 — 782.

Pyrophosphorsäure in die Orthosäure nimmt zu mit der Concentration der Lösung. Dasselbe beobachtete Sabatier bei Metaphosphorsäurelösungen. Von einer ebenso dargestellten verdünnteren Pyrophosphorsäurelösung, die 3,38 g Phosphor im Liter enthielt, waren während der Darstellung nur 4,4 Proc. und in weiteren 85 Tagen nur 22,9 und in 193 Tagen nur 42,8 Proc. des Phosphors in Orthophosphorsäure verwandelt. Ungefähr ebenso, wie diese letzte Lösung, verhielt sich auch eine Pyrophosphorsäurelösung, die aus pyrophosphorsaurem Silber durch Zersetzen mit Salzsäure in der Kälte hergestellt war und 3,492 g Phosphor im Liter enthielt. 2. Verfasser versuchten, ob sich die Orthophosphorsäure direct durch Dehydratation der Orthosäure darstellen liefs und erhitzten zu diesem Zweck ganz allmählich eine gewogene Menge krystallisirte Orthosäure in einer Platinschale und stellten von Zeit zu Zeit nach dem Erkalten unter einer Glocke das Gewicht fest. Aber auch dann, wenn man die Dehydratation nur so weit fortsetzte, dafs z. B. die gewogene Menge nach dem Verhältnifs von P_2O_5 und H_2O einem Gemisch von Pyrophosphorsäure (84 Proc.) und Orthophosphorsäure (16 Proc.) entspricht, enthält der Rückstand neben 56,4 Proc. Pyro- noch 29,8 Proc. Ortho- und schon 13,8 Proc. Metaphosphorsäure. Es beginnt also beim Erhitzen von Orthosäure schon die Bildung von Metasäure, ehe die Dehydratation der Zusammensetzung der Pyrosäure entspricht, d. h. es bilden sich im Laufe der Dehydratation Gleichgewichtszustände, in denen die drei Säuren neben einander existiren. — Wird die Dehydratation weiter fortgesetzt über den Punkt hinaus, wo die Zusammensetzung der Pyrophosphorsäure entspricht, so werden die Verhältnisse noch complicirter in Folge eintretender Polymerisation der Metaphosphorsäure. Es bilden sich dann neben Säuren, $(HPO_3)_n$, auch Zwischenproducte der Meta- und Pyrophosphorsäure, wie $H_5P_3O_{10}$ und $H_6P_4O_{13}$.

Max Sliwka. Darstellung von phosphorsaurem Natrium aus (Salpeter-) Bisulfat und podolischem Koprolithenmehl[1]. — Verfasser sucht das sogenannte Bisulfat, welches bei der Salpetersäurefabrikation abfällt, besser als bisher zu verwerthen, nämlich zur Gewinnung von phosphorsaurem Natron aus Koprolithenmehl, wobei er folgende Umsetzungsformel zu Grunde legt:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,NaHSO_4 + H_2SO_4 = 2\,NaH_2PO_4 + 3\,CaSO_4.$$

[1] Chemikerzeit. 20, 986—987.

Da das Bisulfat aufser anderen Verunreinigungen sehr viel Na_2SO_4 enthält, so setzt Sliwka nach den Resultaten der Analyse des Bisulfats so viel Schwefelsäure hinzu, dafs das neutrale Sulfat vollkommen in Bisulfat verwandelt wird und auf 2 Mol. Bisulfat aufserdem noch 1 Mol. freie Schwefelsäure kommt; ein weiterer Zusatz von freier Schwefelsäure wird entsprechend dem Gehalt des Koprolithenmehles, das als feinstes Mehl angewendet werden mufs, an kohlensaurem Kalk gemacht. Auf diese Weise wurden 95,09 Proc. der Phosphorsäure aufgeschlossen. Wenn die Lösung des Aufschlusses mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt wird, gewinnt man secundäres, wenn sie dagegen mit Natronlauge in starkem Ueberschufs versetzt wird, tertiäres Natriumphosphat.

Loges. Einwirkung einiger Pflanzensäuren auf unlösliche Phosphate bei Gegenwart von Nitraten[1]. — Bei der Untersuchung von Thomasmehl und Rohphosphat auf ihre Löslichkeit in einer Lösung von 5 g saurem oxalsauren Kali und 250 ccm Wasser auf 2 g Phosphat fand Verfasser die Löslichkeit der Gesammtphosphorsäure des Thomasmehles wahrscheinlich in Folge Bildung von oxalsaurem Kalk an der Oberfläche der einzelnen Partikel geringer als bei Rohphosphaten. Dagegen wurde die Löslichkeit der Phosphorsäure beim Thomasmehl bedeutend erhöht, wenn der Lösung 0,12 Proc. Kalisalpeter hinzugegeben wurde, während sie bei den Rohphosphaten unverändert blieb. Durch den Zusatz von Kalisalpeter wirkte beim Thomasmehl die durch die Oxalsäure in Freiheit gesetzte Salpetersäure lösend auf die gebildete Hülle von oxalsaurem Kalk, wodurch die Oxalsäure wieder auf die Phosphatpartikel einwirken konnte. Bei den Rohphosphaten bildet sich die einhüllende Schicht von oxalsaurem Kalk nicht. Das Lösungsvermögen von Citronensäure und Weinsäure wird durch Gegenwart von Salpeter nicht erhöht, jedenfalls weil die Kalksalze dieser Säuren viel leichter löslich sind als der oxalsaure Kalk.

Erich Braun. Die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure[2]. — Die Arbeit ist rein agricultur-chemischen Inhalts; es wird eine Methode zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure im Boden beschrieben.

Ferrand. Ueber eine neue Reihe von Sulfophosphorverbin-

---

[1] Ref. Biederm. Centr. 25, 366—367; nach Verhandl. der Ges. Deutsch. Naturf. 1896, S. 84. — [2] Chem. Runds. 1896, 24—26.

dungen. Die Thiophosphite und Thiophosphate [1]). — Es wurden durch Erhitzen von Mischungen verschiedener Metalle mit Schwefel und rothem Phosphor Salze der allgemeinen Formel PS_3M_3 dargestellt. Dieselben leiten sich von der der phosphorigen Säure analogen thiophosphorigen Säure, $P_3S_3H_3$, her. Folgende Thiophosphite wurden dargestellt: Cuprothiophosphit, Cu_3PS_3, bildet metallglänzende, ziemlich beständige, octaëdrische Krystalle, die an feuchter Luft sich zersetzen. Die Cupriverbindung konnte nicht erhalten werden. Das Eisenthiophosphit bildet schwarze, hexagonale, metallglänzende Blättchen und wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen. Wenig von Säuren angegriffen wird das Chromthiophosphit, ein krystallinisches, schwarzes, an der Luft beständiges Pulver. Dagegen ist das Aluminiumthiophosphit, welches in weifsen Nadeln krystallisirt, sehr unbeständig, ebenso wie das Zinkthiophosphit, $Zn_3(PS_3)_2$, welches von Säuren sehr heftig angegriffen wird. Das Mercurithiophosphit, $Hg_3(PS_3)_2$, wird von kalter Salpetersäure nicht angegriffen, zersetzt sich aber leicht an feuchter Luft und bildet rothe Krystalle. Nicht dargestellt werden konnten das Silberthiophosphit, Nickelthiophosphit, Cadmiumthiophosphit und Mercurithiophosphit. Eine zweite Classe von Schwefelphosphormetallverbindungen wurde auf ähnlichem Wege nach der Friedel'schen Methode erhalten. Diese Verbindungen, die Thiopyrophosphate, sind den Pyrophosphaten analog constituirt und leiten sich von der Thiopyrophosphorsäure, $H_4P_2S_7$, ab. Das Cuprothiopyrophosphat, $Cu_4P_2S_7$, bildet violette, im durchfallenden Lichte rothe, metallglänzende Krystalle und ist gegen Salzsäure beständig. Eine Cupriverbindung wurde nicht erhalten. Durch heifse Salzsäure, Wasser und heifse Kalilauge wird das Ferrothiopyrophosphat, $Fe_2P_2S_7$, zersetzt; es bildet metallglänzende Blättchen, die von kalter Salpetersäure nicht angegriffen werden. Das Silbersalz, $Ag_4P_2S_7$, eine hellgelbe, krystallinische Masse, wird nicht durch heifse Salpetersäure, wohl aber durch Königswasser zersetzt. Das Nickelsalz, $Ni_2P_2S_7$, ist ein dunkelbraunes Krystallpulver, das sich an feuchter Luft langsam zersetzt und von Salpetersäure erst bei 150° angegriffen wird. Gegen Säuren beständig ist das Chromthiopyrophosphat, ein schwarzes Krystallpulver, das sich an feuchter Luft langsam zersetzt. Sehr unbeständig gegen feuchte Luft ist das Zinkthiopyrophosphat, $Zn_2P_2S_7$, welches in kleinen Nadeln krystallisirt. Aehnlich verhält sich das Cadmiumsalz, welches durch heifse

[1]) Compt. rend. 122, 621—622 et 886—889.

Salpetersäure nur wenig zersetzt wird. Das Mercurothiopyrophosphat, $Hg_4P_2S_7$, bildet ein rothes, krystallinisches Pulver und wird sowohl durch Säuren als durch feuchte Luft leicht zersetzt. Das Gleiche gilt für das Aluminiumthiopyrophosphat, welches in weifsen Nadeln krystallisirt. Dagegen ist das Bleithiopyrophosphat, $Pb_2P_2S_7$, ein rothes, krystallinisches Pulver, ziemlich beständig gegen feuchte Luft und kalte Salpetersäure, wird aber durch heifse Salpetersäure leicht zersetzt.

A. Besson. Action des acides bromhydrique et jodhydrique sur le chlorure de phosphoryle [1]. — Ein Gemisch der Dämpfe von Bromwasserstoff und Phosphoroxychlorid wird über Bimsstein geleitet, welcher auf 400 bis 500° erwärmt wird. Aus der beim Abkühlen des Gasgemisches erhaltenen Flüssigkeit scheidet sich festes Phosphorpentabromid aus. Die Flüssigkeit selbst läfst sich durch mehrfache Destillation unter vermindertem Druck in die Verbindungen $POCl_2Br$, $POClBr_2$ und $POBr_3$ zerlegen. Die Verbindung $POCl_2Br$ ist flüssig und siedet bei 135 bis 138°. Beim Abkühlen bleibt die Flüssigkeit lange im überschmolzenen Zustande, der aber durch Krystallsplitter der Verbindungen $POClBr_2$ oder $POBr_3$ aufgehoben wird, wobei grofse, farblose, bei +13° schmelzende Tafeln anschiefsen. Das Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, behält gleichfalls lange den überschmolzenen Zustand bei, der aber durch Krystalle der Verbindungen $POClBr_2$, $POCl_2Br$ oder $POBr_3$ aufgehoben wird. Die Krystalle schmelzen bei +2°. Die Verbindung $POClBr_2$ ist fest, schmilzt bei 30° und hat bei 50° das specif. Gewicht 2,45. Bei 165° siedet das Phosphoroxychlorbromid und zerfällt dabei allmählich in Phosphoroxybromid, die Verbindung $POCl_2Br$ und in Phosphoroxychlorid. Auch die Verbindung $POClBr_2$ behält lange den überschmolzenen Zustand bei, der durch die analogen Verbindungen aufgehoben wird. — Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Phosphorchlorür, PCl_3, entstehen als Endproducte der Destillation des Reactionsproductes Phosphorchlorür und Phosphorbromür. Trotzdem die Schmelzpunkte der beiden Körper, 79° und 175°, weit aus einander liegen, ist die Fractionirung durch das Auftreten grofser Mengen eines Destillates zwischen den beiden Siedepunkten erschwert. Dies deutet darauf hin, dafs chlor- und bromhaltige Verbindungen des dreiwerthigen Phosphors entstehen, die durch die Destillation zersetzt werden. Jodwasserstoffgas löst sich sehr reichlich in Phosphoroxychlorid und reagirt damit

[1] Compt. rend. 122, 814—817.

schon bei 0°. Es entstehen hierbei Phosphorjodür, PJ_3, und Jod, während ein Theil des Phosphors durch das entstandene Wasser in Metaphosphorsäure übergeführt wird. Die Bildung einer kleinen Menge Phosphoroxyjodür, POJ_3, ist wahrscheinlich, aber noch nicht sicher bewiesen.

A. Besson. Action du gaz bromhydrique sur le chlorure de thiophosphoryle [1]). — Das Thiophosphorylchlorid, $PSCl_3$, siedet nach den Angaben anderer Forscher unter normalem Druck bei 125°. Verfasser brachte ein sehr reines Präparat durch Abkühlen zur Erstarrung und fand den Schmelzpunkt des weifsen, festen Körpers bei — 35°. Beim Kochen reagirt wasserfreie Bromwasserstoffsäure nicht auf Thiophosphorylchlorid, aber die Reaction geht leicht von statten, wenn man, wie Verfasser dies auch für das Phosphoroxychlorid [2]) fand, gasförmige mit Thiophosphorylchlorid beladene Bromwasserstoffsäure über auf 400 bis 500° erhitzte Bimssteinstücke leitet. Ein stärkeres Erhitzen ist zu vermeiden, da sich sonst ein Niederschlag von Phosphorpentasulfid im Destillate abscheidet. Verfasser wiederholte die Operation mit den leichter flüchtigen Theilen des Destillates und konnte nach zehnmaligem fractionirten Destilliren unter vermindertem Druck die Bromsubstitutionsproducte $PSCl_2Br$, $PSClBr_2$ und $PSBr_3$ nachweisen. Das Chlorobromid, $PSCl_2Br$, ist eine farblose, Augen und Lungen stark reizende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 2,12 bei 0°, die bei auf 6 cm reducirtem Druck bei ca. 80° siedet und beim Abkühlen zu einer weifsen, dem Thiophosphorylchlorid ähnlichen Masse erstarrt, die bei — 30° schmilzt. Die Verbindung zersetzt sich nur langsam mit kaltem Wasser, dagegen schneller unter Schwefelabscheidung mit Alkalilösungen und Ammoniakflüssigkeit. Mit rauchender Salpetersäure tritt eine heftige Reaction ein, diese ist aber viel mäfsiger bei Säure von 36°, wobei sich Schwefelsäure und Phosphorsäure bilden. Beim mäfsigen Erwärmen mit einer verdünnten Kalilauge oder mit Ammoniak erhält man Brom und Chlor, die nach dem Filtriren und Zufügen von Silbernitrat neben einer Beimischung von Oxyd und Sulfid erhalten werden, welche letztere man durch Behandeln mit Salpetersäure von dem Chlorid und Bromid trennt. Dieses Verhalten der Verbindung gegen Salpetersäure und Alkali wurde zur Analyse benutzt. Michaelis [3]) scheint diesen Körper bereits erhalten zu haben und zwar durch Einwirkung von Brom auf Aethylthio-

---

[1]) Compt. rend. 122, 1057—1060. — [2]) Vergl. die vorhergehende Abhandlung. — [3]) Ber. 5.

phosphorylchlorid, $PSCl_2(C_2H_5)$. Doch war der von ihm dargestellte Körper jedenfalls nicht rein. Beim Destilliren unter normalem Druck, aber auch schon bei längerem Erhitzen auf 100°, zersetzt sich die Verbindung $PSCl_2Br$ unter Bildung von Thiophosphorylchlorid und dem Chlorobromid, $PSClBr_2$. Dieses zweite Product, $PSClBr_2$, ist eine wassergrüne Flüssigkeit, die bei auf 6 cm reducirtem Druck gegen 95° siedet, an der Luft etwas raucht, sich leicht mit Wasser zersetzt und gegen die anderen Reagentien fast ebenso verhält, wie die Verbindung $PSCl_2Br$. Das specifische Gewicht der Verbindung bei 0° ist 2,48; durch Abkühlen erstarrt sie zu einer fast farblosen Flüssigkeit, die bei — 6° schmilzt. Beim Erwärmen im Rohre auf 100° zersetzt sie sich in $PSBr_3$, $PSCl_2Br$ und $PSCl_3$. Der Rückstand der fractionirten Destillation besteht aus dem gelblichen, bei gewöhnlicher Temperatur festen Thiophosphorylbromid, $PSBr_3$.

Arsen.

H. Baumhauer. Ueber den Rathit, ein neues Mineral aus dem Binnenthaler Dolomit [1]). — Der Rathit fand sich unter den aus Schwefelblei und Schwefelarsen bestehenden Mineralien des Binnenthals. Er krystallisirt rhombisch, das specifische Gewicht beträgt 5,32 (Wasser von 15° = 1). Die Analyse ergab 52,98 Proc. Blei, 23,72 Proc. Schwefel, 17,24 Proc. Arsen, 4,53 Proc. Antimon, 0,56 Proc. Eisen. (Der Rest war jedenfalls noch Antimon.)

Le Roy W. McCay. Ueber Sulfoxyarsenate [2]). — Verfasser ist es gelungen, das tertiäre Natriumsalz der Orthomonosulfoxyarsensäure in beliebiger Menge und in schön krystallinischer Gestalt mit Leichtigkeit auf folgende Weise darzustellen: In einem grofsen Porcellantiegel schmilzt man bei gelinder Wärme 8 bis 10 Minuten lang ein inniges Gemenge von gleichen Theilen arseniger Säure und Schwefel. Die aus dem Tiegel entfernte fein pulverisirte Schmelze wird in einem gut verschlossenen, von Eiswasser umgebenen Kolben 24 Stunden lang mit einer concentrirten Natronlauge (1 Natronhydrat : 7 Wasser) digerirt, der unlösliche Rückstand abfiltrirt und das klare Filtrat in ein gleiches Volumen 95 proc. Alkohol langsam eingegossen. Das Natriumsulfoxyarsenat scheidet sich sofort in Gestalt eines hellgelben Oeles aus, welches man leicht dadurch zum Krystallisiren bringen kann, dafs man den Kolben mit Inhalt einige Zeit in Eiswasser stellt. Das Salz

[1]) Zeitschr. Kryst. 26, 593—602. — [2]) Chemikerzeit. 20, 722.

wird mit einer möglichst kleinen Menge 50 proc. Alkohol gewaschen und mit Fliefspapier abgeprefst, event. nochmals in etwas Wasser gelöst, die Lösung in ein gleiches Volumen Alkohol gegossen und wie oben getrocknet. Auf diese Weise erhält man das Salz in höchst reinem Zustande. Die aus zwei Darstellungen herrührenden Salze, namentlich das einmal umkrystallisirte, entsprachen nach ihrer Zusammensetzung sehr gut der Formel $Na_3AsO_3S + 12H_2O$. Das auf dieselbe Weise dargestellte Kaliumsalz ist gleichfalls ein Oel, welches jedoch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Durch Wechselwirkung von Preis'schem Salz und den Hydroxyden bezw. den mit Alkali versetzten Chloriden der Metalle der alkalischen Erden hat Verfasser einige eigenthümliche Doppelsalze erhalten von der Zusammensetzung $Ba_2Na_2(AsO_3S)_2 + 17H_2O$ (lufttrocken). Die Zusammensetzung des Strontium- und wahrscheinlich auch die des Calciumsalzes ist analog. Ferner erhielt Verfasser durch Eintröpfeln einer kalten wässrigen Lösung von Bouquet und Cloëz' Salz in Baryt- und Strontianwasser das tertiäre Baryum- und das tertiäre Strontiumsalz der Orthomonosulfooxyarsensäure. Die Analyse des Baryumsalzes entsprach der Formel $Ba_3(AsO_3S)_2 + 6H_2O$, das Strontiumsalz ist analog zusammengesetzt. Die Structur der Orthomonosulfoxyarsensäure ist höchst wahrscheinlich, da sich beim Behandeln nicht zu concentrirter Lösungen mit Mineralsäuren kein Schwefelwasserstoff, sondern nur Schwefel abscheidet und die Lösung nur arsenige Säure enthält, $S = As \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$.

H. Enell. Die Widerstandsfähigkeit des Eisenarsenats bei dem Schmelzen mit Salpeter [1]). — Verfasser suchte Arsen durch Schmelzen mit Salpeter aus Eisen auszuziehen, jedoch wird Eisenarsenid kaum durch schmelzenden Salpeter beeinflufst. Das Arsen wird erst durch eine gröfsere Menge Alkali bei Anwendung einer kleineren Menge Substanz in der geschmolzenen Masse gelöst. Das Eisenarsenid wird auch nur dann durch ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Chlornatrium wesentlich angegriffen, wenn ein organischer, gleichzeitig Schwefeldioxyd entwickelnder Stoff zugegen ist. Beim Schmelzen mit Salpeter geht das Eisen hauptsächlich in Oxyduloxyd über, neben dem sich nur eine geringe Menge Oxyd bildet.

---

[1]) Ref. in Chemikerzeit. 20, Rep. 225; nach Nordisk pharmac. Tidskrift 3, 235.

Antimon, Wismuth.

J. H. Long. On the Formation of Antimonycinnabar[1]). — Für den Antimonzinnober finden sich in den chemischen Handbüchern verschiedene Formeln. Meist wird die Substanz als ein Gemisch von Antimonsulfid und Oxyd oder als Oxysulfid angenommen. Die eigenen früheren Versuche[2]) führten Verfasser zu dem Resultate, dafs der Antimonzinnober als Antimonsulfid anzusehen ist, eine Formel, die in einigen älteren Werken schon für ihn angenommen und auch von Baubigny[3]) zweifellos als die richtige bezeichnet wird. Der Antimonzinnober wird gewöhnlich dargestellt durch Kochen von Antimonchlorid oder -tartrat mit Natriumthiosulfat oder Calciumthiosulfat. Das Product, welches aus Antimonchlorid dargestellt wird, ist nicht rein, sondern ein Gemisch mit Oxychlorid, das zur Analyse und Aufstellung einer Formel nicht verwendbar ist; kocht man dagegen eine reine Lösung von Brechweinstein mit Natriumthiosulfat, so erhält man ein Präparat von constanter Zusammensetzung, dessen Analyse den Verfasser zur Annahme des Zinnobers als Sulfid geführt hat. Für die Umsetzung lassen sich die Gleichungen aufstellen: $2K(SbO)C_4H_4O_6 + Na_2S_2O_3 + H_2O = 2KNaC_4H_4O_6 + Sb_2O_3 + H_2S_2O_3$ (I) und $Sb_2O_3 + 2H_2S_2O_3 = Sb_2S_3 + 2H_2O + SO_2 + 5O$ (II), Sauerstoff und schweflige Säure werden aber nicht frei, sondern verbinden sich mit dem Ueberschusse des Thiosulfat zu Polythionat. Alle Versuche, den Zinnober durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Alkalisulfid und schweflige Säure auf Antimonlösungen darzustellen, schlugen fehl, denn es entstand hierbei immer nur amorphes Sulfid, welches häufig noch mit Schwefel gemischt war. Während bei Einwirkung von Thiosulfat auf eine neutrale oder saure Lösung einer Antimonverbindung immer Zinnober entsteht, bildet sich, wenn man die Lösung durch ein oder zwei Tropfen Ammoniakflüssigkeit ammoniakalisch macht, überhaupt kein Sulfidniederschlag, sondern nur eine geringe Menge von Antimonhydroxyd. Neutralisirt man aber die Lösung, so entsteht ein gelber Niederschlag, der alsbald eine schöne tiefrothe Farbe annimmt. Die Bildung des Zinnobers scheint in Uebereinstimmung mit obigen Formeln zu beginnen mit der Bildung eines gelblichen Zwischenproductes. Antimontrioxyd wirkt weder auf concentrirte noch verdünnte Lösungen von Thiosulfat

[1]) Americ. chem. J. 18, 342—347. — [2]) Daselbst 17, Nr. 2. — [3]) Compt. rend. 119, 22. Octobre.

ein und zwar weder in der Kälte noch in der Wärme, noch bei 18 Atmosphären Druck. Dagegen tritt nach Zugabe von etwas Säure nach einiger Zeit eine Reaction ein, die aber nicht vollständig wird. Bei einer Reihe von Untersuchungen hat Verfasser je 0,576 g reines, gefälltes, gewaschenes und getrocknetes Antimontrioxyd mit Wasser und je 0,992 g Natriumthiosulfat gemischt, darauf verschiedene Mengen von $^1/_2$-Normal-Salzsäure hinzugegeben und das Ganze auf 50 ccm gebracht. Die Mischung wurde in einem verschlossenen Erlenmeyer-Kolben zwei Monate lang stehen gelassen und häufig geschüttelt. Die angewandten Mengen und die erhaltenen Resultate waren folgende:

Nr.	1	2	3	4	5
Zugesetzt $^1/_2$-Norm.-Salzsäure	2	4	8	12	16 ccm

Nach zwei Monaten wurde gefunden in dem gebildeten Zinnober:

Schwefel entsprechend $BaSO_4$	0,155	0,293	0,384	0,427	0,454 g
an in Sulfid umgewandeltem Oxyd . .	0,064	0,121	0,158	0,176	0,187 g

Bei Nr. 1 und 2 trat die Reaction schon nach mehreren Minuten ein und nach fünf Stunden war das Product orangefarbig. Dagegen war in den übrigen Fällen die Reaction zwar anfangs schwächer, aber später wurde sie stark. Bei Nr. 1 und 2 konnte eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff nicht wahrgenommen werden, bei Nr. 3 dagegen trat derselbe schwach, bei Nr. 4 und 5 stark auf. In keinem Falle hatte sich freier Schwefel abgeschieden. Obgleich bei Nr. 1 und 2 nur eine kleine Menge Oxyd in Sulfid umgewandelt war, war die Farbe des Isoproductes doch eine tief zinnoberrothe. Die gebildete Sulfidmenge ist nicht proportional der zugesetzten Salzsäuremenge, sondern viel geringer; es scheint also die Reaction nicht mit der Bildung von Antimonchlorid zu beginnen, sondern auf der Einwirkung der durch die Salzsäure freigemachten unterschwefligen Säure auf das Antimonoxyd zu beruhen. Wie Verfasser zeigte, geht bei 20 Minuten langer Einwirkung von 10 ccm $^1/_2$ normaler Salzsäure und 30 ccm Wasser auf 0,5 g Antimonoxyd kein Antimon, aber alle Salzsäure in das Filtrat über und es entsteht daher bei Zusatz von Thiosulfat zu demselben nur eine Ausscheidung von Schwefel. Setzt man dagegen die Salzsäure zur Thiosulfatlösung und fügt gleich darauf das Antimonoxyd hinzu, so entsteht Antimonzinnober. Unterschweflige Säure ist nach Landolt[1]) in verdünnten Lösungen minutenlang beständig. Bei Gegenwart von Schwermetallen entsteht bei der Zersetzung von Thiosulfat ein

[1]) Ber. 16, 2958.

Sulfid, schweflige Säure und Polythionat, jedoch ist hierbei, wie Kortmann[1]) gezeigt hat, ein Ueberschufs von unterschwefliger Säure erforderlich. Bei dem Versuche Nr. 1 beträgt die Menge der zugesetzten Salzsäure gerade $^1/_8$ von der Menge, welche zur vollständigen Zersetzung des Thiosulfates nothwendig ist, und nach dem Resultate der Analyse zeigte sich etwas weniger als $^1/_8$ (nämlich 0,064 g statt 0,072 g) des Antimonoxydes in Sulfid umgewandelt. Bei den folgenden (Nr. 2 bis 5) Versuchen ist die Menge des umgewandelten Oxyds noch relativ geringer. Obwohl bei dem letzten Versuche die Salzsäuremenge hinreichend ist, um alles Thiosulfat zu zersetzen, ist dennoch nur $^1/_3$ des Antimonoxyds in Sulfid übergeführt. Verfasser glaubt, dafs die Bildung von Sulfid bei gröfserem Säurezusatz verhindert werde durch die reichlichere Bildung von schwefliger Säure. Wie ein weiterer Versuch zeigte, wird bei Zusatz einer gröfseren Menge von wässriger schwefliger Säure das Thiosulfat überhaupt vor der Zersetzung durch Säure bewahrt. Aus Antimonoxychlorid bildet sich Antimonzinnober ohne Säurezusatz sehr leicht und schnell beim Mischen mit Thiosulfat, wobei die Reaction jedenfalls unterstützt wird durch die beim Zersetzen des Oxychlorids durch Wasser frei werdende Salzsäure, die ihrerseits das Thiosulfat angreift. Die Reaction wird durch Wärme unterstützt; es tritt aber schon bei 20° C. eine Einwirkung des Thiosulfats ein.

Froehlich. Sels doubles de fluorure d'antimoine[2]). F. P. Nr. 252770 vom 27. Dec. 1895 und 11. April 1896. — Gegenstand des Patentes ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen von Fluorantimon mit den neutralen Alkali- oder Ammoniumoxalaten einerseits und andererseits mit den Oxalaten, in denen ein Atom des Alkalimetalls durch Antimonyl (SbO) ersetzt ist, ferner von Doppelverbindungen dieser beiden Gruppen. Letztere werden hergestellt, indem man zu einer Lösung, welche auf 1 Mol. Oxalsäure 1 Mol. Flufssäure enthält, so viel Antimonoxyd, wie für die Verbindung, welche man herstellen will, erforderlich ist, hinzufügt, mit Ammoniak oder einem Alkali neutralisirt und krystallisiren läfst; oder besser, man mischt Fluorantimon zu einem Doppeloxalat von Antimon und einem Alkalimetall. Man nimmt z. B. eine durch drei theilbare Anzahl von Molekülen Flufssäure, ein, zwei oder mehr Moleküle Oxalsäure, je nach der gewünschten Verbindung, löst in warmem Wasser, sättigt mit Antimonoxyd, fügt ein, zwei oder mehr Moleküle neutrales Alkali- oder Ammon-

---

[1]) Ber. 22, 2307. — [2]) Monit. scientif. [4], 10, Pat. 186.

oxalat und darauf Alkali oder Ammoniak hinzu, bis eine Fällung von Antimonoxyd entsteht. Das neue Product krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten und je nach der Concentration der Lösung bis zu 80 Proc. aus. Den Rest erhält man durch Eindunsten der Mutterlauge. Eine derartige Verbindung ist z. B. $2[(C_2O_4)_2SbOK_3 + SbFl_3]$. Gute Resultate geben die folgenden Mengen: 15 kg 50proc. Flufssäure, 15 kg krystallisirte Oxalsäure, 25 kg Antimonoxyd, 13 kg neutrales Kaliumoxalat und 24 kg Kalihydrat.

Engelhardt. Elektrolyt-Antimon, eine neue Handelsmarke von Antimon [1]). — Die Firma Siemens und Halske, Wien, bringt unter der Bezeichnung „Elektrolyt-Antimon“ ein, wie die mitgetheilte Analyse zeigt, sehr reines Product von 99,69 Proc. Antimongehalt in den Handel, welches durch Elektrolyse von Sulfantimonitlösungen dargestellt wird. Es bildet dünne, graue Platten, hat krystallinischen, silberweifsen Bruch, ist sehr spröde und zeigt an der Elektrolytseite ein knolliges Aussehen, das angeblich als Kennzeichen für die Reinheit des Präparates dienen kann. Durch Umschmelzen des Elektrolyt-Antimons erhält man einen Regulus von 99,987 Proc. Antimon, während das reinste bisher im Handel befindliche Material davon nur 99,859 Proc. enthält.

L. Prunier. Bemerkung über die Darstellung des sulfantimonsauren Natriums (Schlippe'sches Salz) [2]). — Verfasser schlägt vor, Antimontrisulfid durch Zusammenschmelzen mit Schwefel in Pentasulfid überzuführen und letzteres durch Kochen mit Natriummonosulfid in sulfantimonsaures Natrium zu verwandeln. Das so erhaltene Schlippe'sche Salz soll sich zur Darstellung von Goldschwefel besser eignen, als das nach dem Verfahren der französischen Pharmacopoe bereitete. Man kann auch von Mineralkermes ausgehen, welchen man mit einer Lösung von Mehrfach-Schwefelnatrium behandelt, doch ist dies aus ökonomischen Gründen unrationell.

C. Röfsler. Darstellung von reinem Wismuth [3]). — In der Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. wird seit einigen Jahren aus einer im Wesentlichen aus Blei, Wismuth, Silber und Kupfer bestehenden Legirung das Wismuth in der Art gewonnen, dafs dieselbe in granulirtem Zustande in einem eisernen Kessel mit concentrirter Schwefelsäure gekocht wird. Das erhaltene Sulfatgemisch wird in kaltem Wasser gelöst, das Silber durch fein vertheiltes metallisches Wismuth gefällt, von

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 524—525. — [2]) Chemikerzeit. Rep. 20, 103; Ref. nach Journ. pharm. chim. [6] 3, 289. — [3]) Ref. Chemikerzeit. 20, 105.

Bleisulfat und Silber decantirt und aus der Lösung das Wismuth durch Erwärmen auf 60° als basisches Sulfat gefällt; die von letzterem abfiltrirte Mutterlauge dient zum Lösen weiterer Mengen des Sulfatgemisches. Das basische Wismuthsulfat wird in Salzsäure gelöst, das Wismuth durch Eisen niedergeschlagen und der Metallschaum nach dem Auswaschen in eisernen Kesseln eingestampft und unter einer Holzkohlendecke geschmolzen. Durch Einrühren von etwas Schwefelwismuth kann man die etwa vorhandene geringe Menge Kupfer entfernen.

V. Thomas. Action du peroxyde d'azote et de l'air sur le chlorure de bismuth [1]). — Besson [2]) hat durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Wismuthchlorür eine Verbindung des Wismuths dargestellt, die nitrose Dämpfe enthielt und durch Wasser zersetzbar war. Verfasser wog eine bestimmte Menge reines Wismuthchlorür in einem Schiffchen ab und leitete über dasselbe in einer Glasröhre einen Strom von Stickstoffdioxyd. Das Stickstoffdioxyd wurde durch Erhitzen von getrocknetem Bleinitrat erhalten und durch Ueberleiten über Chlorcalcium und etwas frischen Kalk gereinigt. Nach kurzer Zeit färbte sich das Wismuthchlorür schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Absorption des Stickstoffdioxydes gelb. Die Gewichtszunahme des Wismuthchlorürs entspricht ungefähr der Bildung der Verbindung $BiCl_3 . NO_2$. Die Verbindung verändert sich schnell an feuchter Luft unter Verlust von nitrosen Dämpfen, während sie in trockner Luft und im Vacuum beständig ist. Mit Wasser zersetzt sie sich unter Gasentwicklung zu Wismuthoxychlorid unter gleichzeitiger Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure. Muir [3]) fand dagegen beim Erhitzen von Wismuthchlorür mit Stickstoffdioxyd bei der Schmelztemperatur des ersteren, dafs das Dioxyd oxydirend wirkt und Wismuthoxychlorid gebildet wird. Das letztere stellte ein röthlichgelbes, gut krystallisirtes Pulver dar. Muir hielt die Verbindung für identisch mit der Verbindung, die man beim Erhitzen von Wismuthchlorür an der Luft erhält und schrieb ihr die Formel



$$Bi_3Cl_3O_2 \text{ oder richtiger } Bi_nCl_nO_{n-1}$$

zu. Verfasser wiederholte die Versuche von Muir und fand gleichfalls, dafs die Verbindung, welche sich in diesem Falle bildet, dieselbe ist, die sich aus Wismuthchlorür an der Luft wie in Berührung mit Wasser bildet, nämlich Wismuthoxychlorid. Die Analysen des Verfassers ergaben aber die Formel $BiClO$ für das

[1]) Compt. rend. **122**, 611—613. — [2]) Bull. soc. chim. 1889, **1**. — [3]) Daselbst 1876/1877.

Wismuthoxychlorid und auch die Analysen Muir's entsprechen besser dieser Formel, als der von ihm selbst angegebenen.

Fr. Faktor. Das neue Wismuthblau[1]). — Durch Versetzen einer Wismuthchloridlösung mit Ferrocyankalium erhält man einen gelben, bald grün werdenden Niederschlag, welcher durch den Sauerstoff der Luft, bezw. durch Kaliumchlorat oder Salpetersäure unter Cyanwasserstoffentwicklung eine blaue Farbe annimmt. Dieses blaue Oxydationsproduct ist in Wasser und verdünnten kalten Säuren unlöslich, entwickelt mit concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure unter gleichzeitiger Lösung Cyanwasserstoff, wird durch verdünnte Alkalilauge grün und scheidet beim Kochen mit Alkalien Eisenoxydhydrat ab. Die Zusammensetzung des Wismuthblaues ist: 27,52 Proc. Eisen, 14,33 Proc. Wismuth, 2,42 Proc. Chlor, 1,1 Proc. Sauerstoff, 6,7 Proc. Wasser und 47,93 Proc. Cyan (Differenz).

T. R. Blyth. Bismuth oxy-jodide[2]). — Beim Erhitzen des Doppeljodides von Methylamin und Wismuth, $(CH_3NH_2HJ)_3(BiJ_3)_2$, mit Natronlauge erhielt Verfasser eine fast weifse Verbindung, deren Analyse einem Körper von der Formel



$$B_{17}J_3O_{24} \text{ oder } BiJ_3.8Bi_2O_3 \text{ oder } 3BiOJ.7Bi_2O_3$$

entsprach. Beim Erhitzen von Wismuthsubjodid (BiOJ) mit Natronlauge wurde dieselbe Verbindung in Form eines mikrokrystallinen, fast weifsen Pulvers (mit einem schwachen Stich ins Bräunliche) erhalten. Dieser neue Körper, $Bi_{17}J_3O_{24}$, wird nicht angegriffen von kochendem Wasser oder Alkali; er ist löslich in verdünnter Salzsäure und wird von Salpetersäure unter Jodentwicklung, von Schwefelwasserstoff unter Sulfidbildung, zersetzt.

Kohlenstoff.

H. Moissan[3]) veröffentlichte einige *neue Versuche zur Darstellung des Diamants.* — Bei diesen suchte er das Volumen des geschmolzenen Eisens schneller zu vermindern und das Metall schneller abzukühlen. Die ideale Methode zur Darstellung des Diamants würde darin bestehen, dafs man flüssiges Gufseisen in Kugelform brächte und dann einen sehr grofsen Druck auf diese Kugel ausübte. Ein solches Resultat läfst sich mit einem kleinen Stoffvolumen dadurch erreichen, dafs man mit Kohlenstoff ge-

---

[1]) Ref. Chem. Centr. **67**, II, 725; nach Pharm. Post, **29**, 365. — [2]) Chem. News **74**, 200. — [3]) Compt. rend. **123**, 206; vergl. Compt. rend. **116**, 288 u. **118**, 320.

sättigtes, im elektrischen Ofen geschmolzenes Gufseisen aus einer bestimmten Höhe in ein Quecksilberbad fallen läfst, wobei es plötzlich abgekühlt wird. Der bei den Versuchen benutzte elektrische Ofen hatte am Boden eine cylindrische Oeffnung von 6 cm Durchmesser; die Elektroden hatten einen Durchmesser von 5 cm, die + Elektrode war hohl und enthielt einen cylindrischen Canal von 5 cm, in welchem ein Eisenstab bewegt werden konnte. Der Ofen wurde auf zwei Gestellen angebracht: unterhalb dieser befand sich ein eiserner Topf, welcher eine 10 cm hohe Quecksilberschicht und darüber eine 20 cm hohe Wasserschicht enthielt. Die nöthige Temperatur wurde durch einen Strom von 1000 Amp. und 60 Volt erreicht, dann wurde der Eisenstab langsam vorwärts bewegt, wodurch das Eisen schmolz, und nach Carburiren in regulären Kugeln in das Wasser und das Quecksilber fiel; in wenigen Minuten liefsen sich in dieser Weise mehrere Kilogramme Gufseisen granuliren; von den gebildeten Körnern waren einige kugel- oder abgeplattet ellipsoidenförmig von 0,5 bis 1 cm Durchmesser; aus diesen wurden nach den früher angegebenen Methoden kleine, durchscheinende und schwarze, bisweilen sehr regelmäfsige Diamanten isolirt; besonders war ein Octaëder sehr gut ausgebildet und hatte den gröfsten Durchmesser, 0,016 mm; es ritzte Rubin, sank in Methylenjodid unter und verbrannte vollständig zu Kohlensäure; sein Glanz und sein Aussehen waren denen des Diamants ähnlich. Der Versuch wurde auch in der Weise ausgeführt, dafs der elektrische Ofen sich oberhalb eines 32 m tiefen Brunnens befand, in welchem ein Eiseneimer hing, der Wasser und Quecksilber enthielt; die dabei erhaltene Eisenkugel war gröfser, die Ausbeute an Diamanten aber schlechter, da das geschmolzene Metall zersplittert wurde und die Quecksilberschicht nicht hinlängliche Dicke besafs. Es wurde beobachtet, dafs eine der Eisenkugeln beim Auffallen auf die Kante des Gefäfses, in welchem der Eimer angebracht war, in glänzenden Kügelchen unter flintenschufsähnlichem Knall zersprang; diese Kugel schien mit Gasen beladen und leuchtete wie ein Meteor. Bei einem anderen Versuche bewirkte man die rasche Abkühlung des kohlenstoffhaltigen Eisens, indem dieses in die axiale Bohrung eines eisernen Cylinders eingefüllt wurde; der Cylinder wurde mit Wasser abgekühlt und nach dem Einfüllen die Bohrung schnell mit einem eisernen Cylinder verschlossen. Die Abkühlung war in diesem Versuche sehr plötzlich; 400 g Eisen wurden auf einmal aufgearbeitet und die erhaltenen Resultate waren besser, als die des oben erwähnten Versuches; der Diamant war von Graphit

begleitet, welcher dicke Krystalle vom specif. Gewicht 2,35 bildete. — An Stelle des eisernen Blockes wurde auch in einem dritten Versuche ein kupferner angewandt und dabei eine nicht besonders gröfsere Ausbeute, aber sehr durchsichtige Diamanten erhalten.

H. Moissan[1]) veröffentlichte eine Untersuchung *über den schwarzen Diamant.* — Es wird durch Versuche nachgewiesen, dafs die schwarzen Bestandtheile dieses Diamanten von einer Varietät des Kohlenstoffs herrühren, welche sich von dem Diamanten dadurch unterscheidet, dafs sie schon beim Erhitzen des feinst pulverisirten, schwarzen Diamanten in einem Rohre im Sauerstoffstrome bei einer Temperatur, die unterhalb der Verbrennungstemperatur des Diamanten (weniger als 200°) liegt, unter Bildung von Kohlensäure verbrannt wird. Dabei brennt das Pulver weifs. Der Versuch gelingt nur mit dem gepulverten Diamanten; wird ein Stückchen eines schwarzen Diamanten unter denselben Bedingungen erhitzt, so tritt keine Farbenänderung ein.

H. Moissan. Sur un échantillon du carbon noir du Brésil[2]). — Es wird ein im Juli 1895 in Brasilien gefundener schwarzer Diamant beschrieben, welcher 630 g wiegt.

H. Moissan. Étude de quelques météorites[3]). — Die Untersuchung hatte den Zweck, den Kohlenstoffgehalt der Meteoriten kennen zu lernen. Es ergab sich, dafs manche Meteoriten kohlenstofffrei sind, während andere amorphe Kohle oder Gemenge der letzteren mit Graphit enthielten. Nur in einem Meteoriten, demjenigen von Canon Diablo, wurde aufserdem auch noch Diamant aufgefunden.

H. Moissan. Étude du graphite extrait d'une pegmatite[4]). — Der untersuchte Graphit zeichnet sich durch seine aufserordentlich hohe Entzündungstemperatur aus (690°) und gehört zu den aufblähenden Graphiten.

H. Moissan. Étude de quelques variétés de graphite[5]). — Die Untersuchung einer grofsen Zahl von Graphiten bestätigt die Richtigkeit der Eintheilung derselben in aufblähende und nicht aufblähende, welche Luzzi vorgeschlagen hat. Die ersteren scheinen in feuerflüssigen Bädern, insbesondere Metallbädern, entstanden zu sein, während die letzteren bei der Einwirkung erhöhter Temperatur auf jede Modification des Kohlenstoffs sich bilden.

H. Moissan. Sur la solubilité du carbone dans le rhodium

---

[1]) Compt. rend. 123, 210. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1252. — [3]) Daselbst, S. 1253. — [4]) Daselbst, S. 1257. — [5]) Daselbst, S. 1259.

l'iridium et le palladium[1]). — Analog dem Platin lösen auch Rhodium, Iridium und Palladium im elektrischen Ofen Kohlenstoff auf und scheiden denselben beim Erkalten als Graphit aus.

Henri Moissan. Recherches sur les différentes variétés de carbone. I. Étude du carbone amorphe[2]); II. Étude du graphite[3]); III. Reproduction du diamant[4]). — Die Resultate der vom Verfasser während der letzten Jahre angestellten Untersuchungen über die Varietäten des Kohlenstoffs, welche in zahlreichen Einzelarbeiten bereits veröffentlicht wurden, werden in drei umfangreichen, mit zahlreichen Abbildungen versehenen Abhandlungen zusammengestellt, welche insgesammt eine vollständige Monographie bilden, da auch die frühere Literatur, beispielsweise über Versuche zur Synthese des Diamanten, eingehende Berücksichtigung gefunden hat.

Léon Frank. Die Diamanten des Stahls[5]). — Fast alle Stahlsorten enthalten gröfsere oder geringere Mengen durchsichtigen krystallisirten Kohlenstoffs. Zu ihrer Isolirung löst man den Stahl in Salpetersäure, kocht den Rückstand mehrfach mit rauchender Salpetersäure, später mit Flufssäure, behandelt sodann mit Schwefelsäure, schmilzt mit chlorsaurem Kali, behandelt nochmals mit Säure und schlämmt mit Bromoform. Die Diamanten, welche in Methylenjodid untersinken, bilden mikroskopische durchsichtige Octaëder. War indefs der Stahl gehämmert oder gewalzt, so erhält man nur Splitter von Diamanten. Die gröfsten bisher beobachteten künstlichen Diamanten fanden sich in einem Hohofenproduct vom Gestell und Herd des Ofens; die Eisendiamanten sind sehr spröde und zerspringen leicht.

Rossel. Die Diamanten des Stahls[6]). — Sehr harte, bei sehr hohen Drucken und sehr hohen Temperaturen dargestellte Stahlsorten wurden der Reihe nach mit verdünnten Säuren, concentrirter Salpetersäure, schmelzendem Kaliumchlorat, concentrirter Flufs- und Schwefelsäure behandelt. Es hinterblieben durchsichtige, glänzende Rückstände von 0,015 bis 0,5 mm Durchmesser, die sich durch Krystallform, Härte und dergl. als Diamanten charakterisirten und dem entsprechend im Sauerstoff auch zu Kohlendioxyd verbrannt werden konnten.

Güntz. Action du lithium sur le carbon et quelques composés carbonés[7]). — Wenn man Lithium mit Graphitpulver auf Roth-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 1292. — [2]) Ann. chim. phys. [7] **8**, 289. — [3]) Daselbst, S. 306. — [4]) Daselbst, S. 466. — [5]) Ref. Chemikerzeit. Rep. **20**, 254. — [6]) Compt. rend. **123**, 13—15. — [7]) Daselbst, S. 1273.

gluth erhitzt, so bildet sich Lithiumcarbid, kenntlich durch die Bildung von Acetylen bei der Einwirkung von Wasser. Die gleiche Verbindung bildet sich auch, wenn Lithiumwasserstoff oder Lithiumnitrit mit Kohle erhitzt wird; in letzterem Falle beobachtet man allerdings auch die Bildung von Cyanlithium. Die Verwandtschaft des Lithiums zum Kohlenstoff ist so grofs, dafs sogar beim Erwärmen von Lithium im Kohlenoxydstrom und — sofern man nicht zu stark erhitzt — im Kohlensäurestrom Lithiumcarbid entsteht. Besonderes Interesse bietet die Einwirkung von Kohlenwasserstoffen auf Lithium. Das Reactionsproduct, welches beim Erwärmen von Lithium im Aethylenstrom entsteht, setzt sich aus einem Gemenge von Lithiumcarbid und Lithiumwasserstoff zusammen und ist gebildet nach der Gleichung:



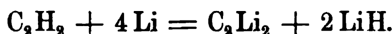
$$C_2H_4 + 6\,Li = C_2Li_2 + 4\,LiH;$$

denn es zerfällt mit Wasser nach der Gleichung:



$$C_2Li_2 + 4\,LiH + 6\,H_2O = C_2H_2 + 4\,H_2 + 6\,LiOH.$$

Ganz analog reagirt unter geeigneten Bedingungen das Acetylen:



$$C_2H_2 + 4\,Li = C_2Li_2 + 2\,LiH.$$

Auch Methan bildet mit Lithium neben Lithiumwasserstoff Spuren von Lithiumcarbid.

H. Moissan. Préparation au four electrique des carbures alcalins terreux cristallisés[1]). — Die früher mitgetheilten Versuche zur Darstellung des Calcium-, Strontium- und Baryumcarbids werden in einer ausführlichen Abhandlung, welche insbesondere auch die Geschichte des Calciumcarbids eingehend berücksichtigt, zusammengefafst.

Wyatt[2]) giebt betreffend der Darstellung von *Calciumcarbid* und *Acetylen* an, dafs Wilson 1 t Carbid mit 180 elektrischen Pferdestärken in 12 Stunden erzeuge, also 1 t mit rund 2400 Pferdekraftstunden. Dagegen stellt Bredel eine Berechnung auf, nach welcher eine amerikanische Tonne (906 kg) Calciumcarbid 4302 Pferdekraftstunden verlangt. Durch weitere Berechnungen wird gezeigt, dafs die Wilson'schen Angaben viel zu günstig erscheinen.

Ueber Calciumcarbidfabrikation[3]). — Skizze eines Schmelzofens und Kostenanschlag für die Fabrikation von Calciumcarbid.

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 9, 247. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 16—17. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 554; Ref. nach El. World, New-York.

Die Gestehungskosten betragen in Amerika zur Zeit angeblich ca. 97 Mark pro 1000 kg.

H. Moissan et Étard. Sur les carbures d'yttrium et de thorium [1]). — Die zu den Versuchen benutzte Yttererde wurde nach dem folgenden Verfahren hergestellt, welches schneller zum Ziel führt als die bisher bekannten. Man löst das zu trennende Gemenge seltener Erden in Schwefelsäure und fällt die neutrale Lösung fractionirt mit neutralem Kaliumchromat. Es fallen dann zunächst Fractionen, welche reich sind an Erbium, Holmium, Thulium u. a. Da diese Fractionen basisch sind, wird das Filtrat sauer und wird daher bei Zusatz einer weiteren Menge Chromat mit Ammoniak neutralisirt. Die zuletzt in der angegebenen Weise niedergeschlagenen Fractionen enthalten bei vorsichtigem Arbeiten reine Yttererde. Zu deren Abscheidung wird der Niederschlag bei Gegenwart von Säure mit Alkohol reducirt und das dabei entstehende Oxalat geglüht. Zur Darstellung des Carbids wird die Yttererde mit Zuckerkohle gemischt und die aus diesem Gemenge mit etwas Terpentinöl gepreſsten Kuchen im Perrot'schen Ofen calcinirt und alsdann im elektrischen Ofen (900 Amp., 50 Volt) in fünf bis sechs Minuten reducirt; dabei entweicht aus dem Ofen eine purpurne Flamme. Das erhaltene geschmolzene Yttriumcarbid, C_2Y, besteht aus hellen, zuweilen mit Graphit gemischten Krystallmassen vom spec. Gewicht 4,13 bei 18°, wie auch Pettersson gefunden hatte. In Ergänzung der Angaben dieses Chemikers erwähnt der Verfasser, daſs das Yttriumcarbid von Fluor in der Kälte angegriffen wird und sich in Chlor, Brom und Jod bei dunkler Rothgluth entzündet; ebenso brennt es in Sauerstoff, Schwefel und Selen. Mit Wasser liefert es ein aus 71,7 Proc. Acetylen, 19,0 Proc. Methan, 4,8 Proc. Aethylen und 4,5 Proc. Wasserstoff bestehendes Gasgemenge. Die Thorerde, welche aus dem durch wiederholtes Waschen mit Ammoniumoxalat gereinigten Thoriumoxalat erhalten war, gab bei analoger Behandlung das schon von Troost dargestellte Thoriumcarbid, C_2Th, spec. Gew. 8,96 bei 18°. Es verhält sich ähnlich dem Yttriumcarbid. Im Ammoniakstrom, auf dunkle Rothgluth erhitzt, liefert es Wasserstoff und ein Nitrid. Das durch Wasser entstehende Gasgemenge enthält 47 bis 48 Proc. Acetylen, 27,69 bis 31 Proc. Methan. 5,6 bis 5,9 Proc. Aethylen und 16 bis 18 Proc. Wasserstoff.

H. Moissan. Sur le carbure de lanthane [2]). — Das Lanthan-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1271; Compt. rend. **122**, 573. — [2]) Daselbst, S. 1293; Compt. rend. **123**, 148.

carbid, C_2La, wird durch Reduction des Oxyds (100 Thle.) mit Kohle (80 Thle.) im elektrischen Ofen (350 Amp., 50 Volt) erhalten, und bildet eine geschmolzene, krystallinische Masse vom spec. Gew. 5,02, deren Verhalten gegen Halogen, Sauerstoff, Schwefel etc. demjenigen anderer Carbide ähnlich ist. Wasser wirkt schon in der Kälte lebhaft ein, wobei neben kleinen Mengen flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe ein Gemenge von Acetylen (70 bis 71 Proc.) und Methan (27 bis 28 Proc.) mit wenig Aethylen entsteht.

H. Moissan. Sur le carbure de manganèse [1]. — Der Verfasser beschreibt wiederholt die Darstellung des Mangancarbids im elektrischen Ofen. Dasselbe wird von Wasser um so leichter zersetzt, je mehr sich seine Zusammensetzung derjenigen des von Troost und Hautefeuille entdeckten Carbids, Mn_3C, nähert. Bei dieser Reaction entsteht ein aus annähernd gleichen Theilen Wasserstoff und Methan bestehendes Gas; die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



$$Mn_3C + 6\,H_2O = 3\,Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2;$$

daneben wurden feste oder flüssige Kohlenwasserstoffe nicht beobachtet.

H. Moissan. Étude de la fonte et du carbure de vanadium [2]. — Aus vanadinhaltigen Rückständen wurde Vanadinsäure durch Glühen und darauf folgendes Digeriren mit Salpetersäure und Abdampfen dargestellt. Der Trockenrückstand wird mit Wasser aufgenommen, das Filtrat abgedampft und sodann mit Ammoniak ausgezogen. Aus der erhaltenen Ammoniumvanadatlösung wird durch Abdampfen mit Salpetersäure die Vanadinsäure abgeschieden, erhitzt und in Vanadylchlorid übergeführt; das letztere wird sodann durch Wasser zersetzt. Das Gemenge von Vanadinsäureanhydrid (182 Thle.) und Zuckerkohle (60 Thle.) wird im elektrischen Ofen (900 Amp. und 50 Volt) fünf Minuten erhitzt, wobei ein Vanadincarbid mit 10,5 bis 15,9 Proc. Kohlenstoff erhalten wird. Wendet man kohleärmere Mischungen an, so erhält man auch ein kohlearmes Metall, doch nur, wenn man mit einem kräftigen Strom in kurzer Zeit die Operation zu Ende führt; durch diese Art zu operiren wird auch der Schwierigkeit der Stickstoffaufnahme durch das Vanadin begegnet. So wurde mittelst eines Stromes von 1000 Amp. und 60 Volt in einer Wasserstoffatmosphäre ein Vanadin von nur 4,4 Proc. Kohlenstoff erhalten, als nur zwei Minuten erhitzt wurde. Ein 5 Proc. Kohlenstoff enthaltendes

[1] Bull. soc. chim [3] 15, 1266; Ann. chim. phys. [7] 9, 286, 320. — [2] Daselbst, S. 1278; Compt. rend. 122, 1297.

Vanadin hatte das spec. Gewicht 5,8 bei 20°. Dasselbe verbrennt bei Rothgluth in Chlor und Sauerstoff und verbindet sich leicht mit Stickstoff. Es wird von Salzsäure gar nicht, von concentrirter siedender Schwefelsäure langsam angegriffen und hat im Uebrigen die von Roscoe angegebenen Eigenschaften. Wird das Gemenge von Vanadinsäureanhydrid und Kohle längere Zeit erhitzt, so entsteht Vanadincarbid, CVa, welches noch weitere Mengen Kohlenstoff löst und beim Erkalten als Graphit ausscheidet. Die schön krystallisirende Verbindung ritzt Quarz und hat das specif. Gewicht 5,36. In Salz- und Schwefelsäure unlöslich, wird dieses Carbid von Salpetersäure schon in der Kälte angegriffen. Vanadinlegirungen erhält man durch Erhitzen von Vanadinsäureanhydrid mit den betreffenden Oxyden und Kohle im elektrischen Ofen; so wurde Vanadineisen, Vanadinkupfer dargestellt, während Vanadinaluminium durch Eintragen von Vanadinsäureanhydrid in geschmolzenes Aluminium erhalten wurde. Mit Silber legirt sich das Vanadin nicht.

H. Moissan et F. Lengfeld. Sur un nouveau carbure de zirconium[1]). — Die zu den Versuchen benutzte Zirkonerde wurde aus Zirkon in der Weise dargestellt, dafs dieses Mineral gepulvert und mit Kohle gemengt im elektrischen Ofen erhitzt wurde. Dabei verflüchtigt sich der gröfsere Theil des Siliciums. Das unreine Zirkoncarbid wird bei dunkler Rothgluth im Chlorstrom erhitzt, das erhaltene Zirkonchlorid mit concentrirter Salzsäure gewaschen, mit Ammoniak zerlegt und calcinirt. Reducirt man das Zirkonoxyd nicht im, sondern aufserhalb des Flammenbogens, so erhält man nicht das von Troost beschriebene Carbid, ZrC_2, sondern bei 1000 Amp. und 50 Volt ein Carbid ZrC, von grauer, metallischer Farbe, welches Glas und Quarz ritzt und sich auch an feuchter Luft nicht verändert. Auch siedende Salzsäure greift das Carbid nicht an, dagegen wird dasselbe von verdünnter Salpetersäure, Königswasser und concentrirter Schwefelsäure zersetzt, Wasser und Ammoniak sind selbst bei Rothgluth ohne Wirkung, wodurch sich das Zirkoncarbid von dem Thoriumcarbid in charakteristischer Weise unterscheidet. Halogen, Schwefel und Oxydationsmittel wirken ähnlich auf das Zirkoncarbid wie auf andere Carbide.

H. Moissan. Recherches sur le tungstène[2]). — Man erhält Wolframmetall dadurch in vollkommen reinem, kohlefreiem Zu-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1275; Compt. rend. 122, 651. — [2]) Daselbst, S. 1289; Ann. chim. phys. [7] 8, 570.

stande, dafs man ein Gemenge von Wolframsäure und Kohle bei 900 Amp. und 50 Volt nicht vollkommen zum Schmelzen bringt. Die Tiegelkohle wirkt unter diesen Umständen bei der Reaction nicht mit, während die überschüssige Wolframsäure verflüchtigt wird. Das reine Wolfram hat das spec. Gew. 18,7, ist nicht magnetisch und ritzt Glas nicht. Doch nimmt es im Kohletiegel, im Schmiedefeuer erhitzt, Kohlenstoff auf und ritzt dann Glas. Das Metall ist schwerer schmelzbar als Chrom und Molybdän. Es vereinigt sich mit Fluor unter Feuererscheinung zu einem flüchtigen Fluorid, verbindet sich bei Rothgluth nicht mit Stickstoff und Phosphor, wohl aber im elektrischen Ofen mit Silicium und Bor zu krystallinischen Verbindungen, welche härter sind als Rubin. Kohlensäure wird bei 1200° zu Kohlenoxyd reducirt. Schwefelsäure, Salzsäure und Flufssäure greifen das Metall schwierig an; doch löst sich dasselbe leicht in einem Gemenge von Flufssäure und Salpetersäure. Bleisuperoxyd und Kaliumchlorat greifen das gepulverte Metall unter Feuererscheinung an; langsam wirkt Soda, schnell ein Gemenge von Soda und Salpeter. Erhitzt man reines Wolfram mit Kohle im elektrischen Ofen, so entsteht Wolframcarbid, CWo_2, spec. Gewicht 16,06 bei 18°, eine sehr harte Masse, welche Korund ritzt. Dieses Carbid löst grofse Mengen Kohlenstoff auf, welche beim Erkalten als Graphit ausgeschieden werden. Das Carbid des Wolframs verhält sich gegen Reagentien fast ganz wie das reine Metall, wird aber leichter wie dieses angegriffen und z. B. von kochender Salpetersäure leicht gelöst. Im Sauerstoffstrom auf 500° erhitzt verbrennt es zu Kohlensäure und Wolframsäure.

Ed. Defacqz. Sur la réduction du Wolfram par le charbon au four électrique[1]. — Wenn man Wolframerze von Zinnwald (Böhmen), bestehend aus

	I.	II.
Wolframsäure	71,76	72,17
Kieselsäure	1,69	1,93
Eisenoxydul	7,60	8,36
Manganoxydul	16,30	15,50
Calciumoxyd	2,28	1,98

mit 14 Proc. Zuckerkohle gemischt 12 Minuten im elektrischen Ofen erhitzt (950 bis 1000 Amp., 50 bis 60 Volt), so entsteht ein für technische Zwecke hinreichend reines geschmolzenes Wolframmetall von der Zusammensetzung:

[1]) Compt. rend. 123, 1288.

	I.	II.
Wolfram	92,53	92,65
Silicium	0,49	0,51
Eisen	2,37	2,15
Kohlenstoff	5,21	4,96

und eine Schlacke, bestehend aus

	I.	II.
Wolframsäure	10,60	10,90
Kieselsäure	1,41	1,10
Eisenoxyd	4,35	4,10
Kalk	87,98	87,92

Erhitzt man nur acht Minuten, so erhält man ein schwammiges Metall, welches kohlefrei ist, aber 0,5 Proc. Mangan und 5 Proc. Eisen enthält.

H. Moissan. Sur la formation des carbures d'hydrogène gazeux et liquides par l'action de l'eau sur les carbures metalliques. Classification des carbures [1]). — In einer zusammenfassenden Abhandlung wird das verschiedenartige Verhalten der Metalle gegenüber dem Kohlenstoff besprochen. Die Metallcarbide kann man eintheilen in solche, welche gegen Wasser beständig sind, und solche, welche durch dasselbe zersetzt werden. Die Reactionsproducte sind in dem letzteren Falle von sehr verschiedener Art. Während Lithium-, Baryum-, Strontium- und Calciumcarbid Acetylen liefern, entsteht aus Aluminium- und Berylliumcarbid reines Methan; eine Reihe weiterer Metallcarbide liefern Gemenge von Acetylen und Methan; Mangancarbid giebt gleiche Volumina Methan und Wasserstoff. Besonderes Interesse aber bieten das Cer-, Lanthan- und Urancarbid, von denen insbesondere das letztere mit Wasser nicht nur gasförmige, sondern auch flüssige und feste Kohlenwasserstoffe erzeugt. Dieselben sind zum gröfsten Theil ungesättigt. Trotzdem glaubt der Verfasser, diese Beobachtungen als Stütze der Mendelejeff'schen Hypothese der Erdölbildung anführen zu dürfen, da unter hohem Druck sehr wohl Kohlenwasserstoffgemische von anderem Charakter entstehen könnten. Er glaubt, dafs das Erdöl in einigen Fällen aus organischer Substanz durch Druck und Wärme, in anderen Fällen aus Metallcarbiden gebildet worden sei. Er weist schliefslich auf die Möglichkeit hin, dafs auch die vulcanischen Vorgänge durch die Einwirkung von Wasser auf in tieferen Erdschichten vorhandene Metallcarbide erklärt werden können.

---

[1]) Compt. rend. 122, 1462; Ann. chim. phys. [7] 9, 302; Bull. soc. chim. [3] 15, 1284; Lond. R. Soc. Proc. 60, 361.

F. Mylius, F. Förster und G. Schöne. Ueber das Carbid des geglühten Stahls [1]). — Es wird der Nachweis erbracht, dafs das Carbid des geglühten Stahles die bereits von Karsten vermuthete Zusammensetzung Fe_3C hat. Die Isolirung dieses Carbids ist auf elektrolytischem Wege zwar möglich, aber nicht zweckmäfsig. Man benutzt vielmehr zu diesem Zweck die Eigenschaft dieser Verbindung, in verdünnten Säuren schwer löslich zu sein. Die Stahlspäne werden bei Luftabschlufs in der Kälte in einem Apparat extrahirt, welcher es erlaubt, auch das nachfolgende Auswaschen des zurückbleibenden Eisencarbids mit Wasser, Alkohol und Aether bei Luftabschlufs vorzunehmen. Dieses Carbid löst sich — bis auf Spuren Kieselsäure — in warmer 15 proc. Salzsäure klar auf, unter Entwicklung eines kohlenwasserstoffhaltigen Wasserstoffgases und flüssiger Kohlenwasserstoffe; es enthielt Spuren von Kohlenwasserstoffen, wenig Mangan und Kupfer, doch betrug der Gehalt an Fe_3C 98 Proc. Die Ausbeute an Eisencarbid variirt mit der Concentration der Säure und war am höchsten bei Anwendung von Normalessigsäure. Fractionirte Lösung ändert indefs die Zusammensetzung des Carbids nicht. Während trocknes Eisencarbid durch die Luft nicht verändert wird — nur unter besonderen Umständen kann es pyrophorisch sein — wird dasselbe in feuchtem Zustande unter Bildung organischer Wasserstoff und Sauerstoff enthaltender Verbindungen oxydirt. Beim Schmelzen des Eisencarbids wird unter Abscheidung von Kohle ein kohlenstoffärmerer Regulus erhalten.

Th. Schloesing fils. Sur la composition du grisou [2]). — Verfasser untersuchte das Grubengas aus 16 Kohlengruben Frankreichs und fand in 100 Volumentheilen des Gases: 0,0 bis 4,1 Theile Kohlensäure, in allen bis auf eine Probe mit 9,5 Theilen nur 0,0 bis 0,9 Theile Sauerstoff, 2,2 bis 39,8 Theile Stickstoff und somit 56,6 bis 96,9 Theile brennbares Gas. Für 100 Volumentheile vollkommen verbrennbaren Gases wurde beim Verbrennen im Eudiometer eine Contractionszahl von 200,3 bis 203,7 und eine Kohlensäurezahl von 100,2 bis 104,3 gefunden. Die Kohlensäure rührt wahrscheinlich ebenso wie die geringen Mengen Sauerstoff aus dem Wasser, über dem die Proben aufgefangen wurden, oder aus der Luft her. Dagegen stammt der wechselnde zum Theil sehr hohe Gehalt an Stickstoff nicht aus dem Wasser oder aus der in die Probeflaschen gelangten Luft, sondern die gröfste Menge war jedenfalls im Grubengase bereits bei der Probenahme

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. **13**, 38; Ber. **29**, 2991. — [2]) Compt. rend. **122**, 398—400.

vorhanden. Verfasser legt auf die Bestimmung desselben grofsen Werth, und er bestimmte ihn daher aufser durch die eudiometrische Analyse in mehreren Fällen durch Ueberleiten bekannter Volumina Grubengas über stark erhitztes Kupferoxyd und Auffangen des nach Absorption der Kohlensäure übrig bleibenden Gases. Beide Methoden gaben dieselben Resultate. Den hohen Stickstoffgehalt glaubt Verfasser auf den Zutritt atmosphärischer Luft zur Kohle und Absorption des Sauerstoffs durch die letztere zurückführen zu können, dagegen nicht auf die Zersetzung stickstoffhaltiger Verbindungen in der Kohle. In dem Gemisch dreier Proben wurden 1,1 Proc. Argon auf 100 Theile Stickstoff gefunden, und glaubte Verfasser hierdurch seine Ansicht über den Ursprung des Stickstoffs bestätigt, da er in der Luft ungefähr die gleiche Menge (1,9 Proc.) fand. Bei 13 Proben wurde für 100 Volumentheile verbrennbares Gas im Mittel die Contraction zu 201,1 und die Kohlensäure zu 100,7 gefunden, während 100 Volumentheile Methan nach der Theorie die Zahlen 200 und 100 hätten liefern müssen. Aber Verfasser fand diese Zahlen 201,1 und 100,7 auch bei reinem selbst dargestelltem Methan und schliefst daraus, dafs jene Grubengase nur Methan enthalten; dagegen werden die höheren Zahlen 202,3 bis 203,7 und 102,6 bis 104,3 in drei anderen Proben auf einen wahrscheinlichen Gehalt von 2 bis 5 Proc. Aethan zurückgeführt. Man kann daher in der Praxis den verbrennbaren Theil des Grubengases als nur aus Methan bestehend betrachten.

H. Bornträger. Woher kommt die natürliche Kohlensäure [1])? — Es wird darauf hingewiesen, dafs die natürliche Kohlensäure, aufser durch die Verwesung organischer Stoffe, auch durch die Berührung von kohlensauren Mineralien mit humushaltigen Stoffen (verwittertes Holz, Torf oder Humussäure) unter Mitwirkung von Wasser entstehen kann.

Holste. Die Kohlensäure und ihre Verwendung [2]). — Holste schildert die Technik der Verdichtung der Kohlensäure und die dabei verwandten Maschinen und Flaschen. Bei Besprechung des natürlichen Vorkommens werden eingehender die Kohlensäurequellen bei Eyach am Neckar besprochen; bei der Gewinnung wird daselbst die Kohlensäure im flüssigen Zustande in einer Hochdruckleitung ungefähr 1200 m fortgeleitet. Von den Fabrikationsmethoden wurde das Ozouf'sche Laugeverfahren näher beschrieben, welches mehr und mehr das Säureverfahren verdrängt.

---

[1]) Deutsche Chemikerzeit. 11, 223. — [2]) Dingl. polyt. J. 301, 24.

Alex. Naumann. Zur Verbrennung von Kohle in Luft [1]). — Im Anschlufs an die im Vorjahre von Hempel gemachte Beobachtung, wonach beim Verbrennen von Kohle bei niederer Temperatur fast ausschliefslich Kohlensäure, bei hoher Temperatur aber fast ausschliefslich und primär Kohlenoxyd entsteht, wird an die auf Naumann's Veranlassung unternommenen Versuche von Ernst (1893) erinnert, welche zu ganz gleichen Resultaten geführt hatten.

H. B. Dixon [2]) veröffentlicht eine Abhandlung über die Bildungsweise der Kohlensäure bei der Verbrennung von Kohlenoxyd, in welcher die zur Erklärung der Nothwendigkeit des Wasserdampfes für die Verbrennung des Kohlenoxyds aufgestellten Ansichten [3]) erörtert werden, von welchen keine einwandfrei ist. Dixon wiederholte Beketoff's Versuch, ein trocknes Gemisch von Cyan, Kohlenoxyd und Sauerstoff zu explodiren; die Verbrennung des Kohlenoxyds war bei weniger als 12 Proc. Cyan unvollständig; wird das Cyan durch Schwefelkohlenstoffdampf ersetzt, erhält man gleiches Resultat. Die Menge des verbrannten Kohlenoxyds ist um so gröfser, je intensiver die erregende Flamme ist. Der Umstand, dafs das Kohlenoxyd in der Vorderfläche der Explosionswelle des Cyans nicht verbrennt, kann durch die Dissociation der Kohlensäure bei hoher Temperatur erklärt werden. Durch die Reaction zwischen Kohlenoxyd und Wasserdampf wird nur wenig Wärme entwickelt; dabei entsteht indirect Kohlensäure, während der freigemachte Wasserstoff Wasser bildet, dessen Dissociation bei einer Temperatur, bei welcher Kohlensäure fast vollständig dissociirt ist, sehr gering ist. Ein trocknes Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff scheint durch die Röntgenstrahlen nicht entzündbar gemacht zu werden. Uebrigens mufs auf die Originalabhandlung hingewiesen werden, welche auch anderswo [4]) veröffentlicht worden ist.

Caro. Cyanide aus Carbiden [5]). — Nach Caro können Cyanide aus Carbiden erhalten werden, wenn man Stickstoff — von Sauerstoff befreite Luft — bei dunkler Rothgluth in Gegenwart von Wasserdampf über die in geschlossenen Gefäfsen befindlichen Carbide leitet. Wendet man Carbide von Erdalkalien an, so erhält man die entsprechenden Cyanide, aus welchen man durch

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 200. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 774. — [3]) Vergl. Armstrong, JB. f. 1886, 385; J. J. Thomson, JB. f. 1884, 87; Mendelejeff, JB. f. 1886, 21; M. Traube, JB. f. 1885, 367. — [4]) Chem. News 73, 139. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 203—204.

Umsetzung die Cyanalkalien herstellen kann. Dies kann geschehen, indem man bei obigem Procefs die Carbide von Erdalkalien in Mischung mit Alkalien oder Alkalisalzen verwendet, wodurch zunächst Alkalicarbid entsteht, welches sich alsdann in Cyanalkali umsetzt. Mischt man die betreffenden Carbide mit fein vertheiltem Eisen oder Eisensalzen, so kann man nach diesem Verfahren auch Ferrocyanverbindungen darstellen.

J. W. Swan, Bromlay und J. A. Kendall, Streatham. Neuerungen im Verfahren zur Herstellung von Cyaniden. (E. P. Nr. 3500 vom 18. Febr. 1895 [1]). — Zur Darstellung von Kaliumcyanid wird eine Mischung von Holzkohle und einer Wolfram- (Titan-, Molybdän-, Chrom-, Mangan- oder Uran-)Verbindung, oder am besten mit Kaliumwolframatlösung getränkte und getrocknete Holzkohle in einen mit irdener innerer Auskleidung versehenen Cylinder von Nickel, Eisen oder Kobalt eingebracht und in einem Schachtofen in schwach geneigter Stellung erhitzt. In den vorderen Theil des Cylinders wird geschmolzenes Kaliumcarbonat in regelbarem Strahl eingeführt, während der nöthige Stickstoff als solcher oder als Ammoniak in das Innere des Cylinders eingeleitet wird. Das gebildete Cyanid destillirt durch eine gegenüber der Einfüllöffnung befindliche Platinröhre in den Sammelraum. Zur Verhinderung der Corrosion des Metallcylinders soll Wasserstoff zwischen Metall und Auskleidung geleitet werden.

A. E. Morgans, London. Neuerungen im Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen. (E. P. Nr. 2660 vom 6. Febr. 1895 [2]). — Es sollen freies Cyan und Cyanverbindungen enthaltende für die Edelmetalllaugerei geeignete Flüssigkeiten hergestellt werden. Um freies Cyan zu erhalten, wird eine Lösung von Cyankalium unter Anwendung von einer Kohlenstoffanode und einer Eisenkathode elektrolysirt, oder es wird ein Cyanid mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt, oder dampfförmige Blausäure über auf 120° C. erhitzten Braunstein geleitet. In allen diesen Fällen entsteht freies Cyangas. Chlorcyan soll durch gemeinschaftliche Elektrolyse von Natriumchlorid und Cyanidlösung oder durch gemeinschaftliche Oxydation der gemischten Lösungen eines Cyanids und Chlorids mittelst Braunstein und Schwefelsäure oder durch Zersetzen eines Gemisches von Chlorkalk und Alkalicyanid durch eine geeignete Säure, z. B. Salzsäure, hergestellt werden. Die übrigen Halogencyanide sollen entsprechend dem Chlorcyan durch gemeinschaftliche Oxydation her-

[1]) Chem. Ind. **19**, 531. — [2]) Daselbst, S. 420.

gestellt werden. Die erhaltenen Producte können direct gebraucht oder für den Transport comprimirt werden.

A. de Schulten. Reproduction artificielle d'un chlorocarbonate de sodium et de magnésium et d'un carbonate double des mêmes bases. Réproduction artificielle de la darapskite et de l'hydrargilite [1]. — 1. Das Chlorocarbonat erhält man beim sieben- bis achtstündigen Erhitzen einer Lösung von 20 g wasserfreiem Natriumcarbonat und 150 g Chlornatrium in 500 ccm Wasser, zu der man eine Lösung von 15 g Magnesiumchlorid in 50 ccm Wasser hinzugiebt, in einer verschlossenen Flasche auf dem Wasserbade. Die entsprechenden Krystalle sind reguläre Octaëder vom spec. Gewicht 2,377 bei 15° und der Zusammensetzung Na_2CO_3, $MgCO_3$, $NaCl$. Sie werden durch kaltes Wasser angegriffen und schmelzen bei Rothgluth in der Zersetzung. Sie scheinen identisch zu sein mit dem Northupit vom Boraxsee in Californien. 2. Zur Darstellung des Doppelcarbonates, welches schon H. Sainte-Claire Deville durch Einwirkung von Natriumbicarbonat auf Magnesiumcarbonat erhielt, wurden 100 g wasserfreies Natriumcarbonat in 400 g Wasser gelöst und mit 20 g Magnesiumnitrat $(Mg(NO_3)_2 + 6$ aq. in 50 ccm Wasser in einer geschlossenen Flasche vier bis fünf Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die erhaltenen rhomboëdrischen Krystalle haben ein spec. Gewicht von 2,729 bei 15° und die Formel $Na_2CO_3.MgCO_3$ [2]. 3. Der natürliche *Darapskit* wurde von Dietze in den Pampas von Chile gefunden und von diesem und Osann studirt. Er hat die Formel $NaNO_3$, Na_2SO_4, H_2O. Zur Darstellung desselben wurden 250 g Natriumsulfat $(Na_2SO_4 + 10$ aq.) in der Wärme in 500 g Wasser gelöst und hierzu 400 g Natriumnitrat gegeben. Beim langsamen Erkalten der filtrirten Lösung schieden sich die monoklinen Krystalle aus, die der goniometrischen Messung zugänglich waren. Die Krystalle sind an der Luft unveränderlich; bei 100° verlieren sie langsam ihr Wasser. Das spec. Gewicht beträgt 2,197 bei 15°. 4. *Hydrargilit*, der schon von Bonsdorff, Becquerel und Ditte dargestellt war, erhielt Verfasser in schönen, grofsen Krystallen durch Abscheidung aus einer verdünnten warmen ammoniakalischen Lösung von Thonerdehydrat, welche 15 Stunden auf dem Wasserbade in einer Flasche erwärmt wurde, wobei man für eine langsame Verflüchtigung des Ammoniaks Sorge tragen mufs. Ferner hat Verfasser diesen Körper auch erhalten durch langsames

[1] Compt. rend. 122, 1427—1429. — [2] Im Original steht wohl irrthümlich $Na_2CO_3.MgOCO_2$.

Sättigen einer Alkalialuminatlösung durch Kohlensäure. Die Krystallisation begann nach acht bis zehn Stunden. Die Analyse ergab:

	Aluminium	Wasser	Kieselsäure
	64,47 Proc.	34,76 Proc.	0,53 Proc.
Die Formel $Al_2(OH)_6$ erfordert:			
	65,43 Proc.	34,57 Proc.	—

Die Verbindung löst sich in heifser Salzsäure und hat ein spec. Gewicht von 2,423. Die Krystalle sind glänzende, klare, monokline, mehr oder minder lange Prismen.

Silicium, Titan, Zirconium, Zinn.

Henri Moissan. Étude de quelques composés du silicium [1]. — Die bereits im Vorjahr anderweit beschriebenen Versuche über Siliciumeisen, Siliciumchrom und Siliciumcarbid werden in einer ausführlichen Abhandlung zusammengestellt.

Henri Moissan. Sur la préparation du Silicium au four électrique [2]. — Auch der Inhalt dieser Mittheilung wurde schon im Vorjahre an anderem Ort veröffentlicht.

E. Vigouroux. Action du silicium sur les métaux alcalins, le zinc, l'aluminium, l'étain, l'antimoine, le bismuth, l'or et le platine [3]. — Im Anschlufs an eine im Vorjahr von Moissan ausgeführte Arbeit hat der Verfasser das Verhalten weiterer Metalle gegen das Silicium studirt. Eine Anzahl von Metallen und zwar die Alkalimetalle, das Zink, Aluminium, Blei, Zinn, Antimon, Wismuth, Gold und Silber verbinden sich mit dem Silicium; obschon das letztere in einigen dieser Metalle sehr leicht löslich ist, wurden selbst im elektrischen Ofen Silicide derselben nicht erhalten. Dagegen hat der Verfasser durch Erhitzen von Platin mit einem kleinen Ueberschufs von Silicium ein durch einige Procente krystallisirten Siliciums verunreinigtes Platinsilicid erhalten, welches nach Abrechnung des beigemengten Siliciums der Formel $SiPt_2$ entspricht. Diese Verbindung bildet sehr harte, spröde Krystalle vom specifischen Gewicht 13,8 bei 18°, sie ist löslich in Königswasser.

G. de Chalmot. Die Darstellung krystallisirten Siliciums [4]. — Während das aus Calciumsilicid isolirte krystallisirte Silicium

[1]) Ann. chim. phys. [7] 9, 289; vergl. auch Bull. soc. chim. [7] 15, 1261. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 9, 300. — [3]) Compt. rend. 123, 115. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 84.

eisenhaltig ist, erhält man durch Schmelzen einer Mischung von 40 Thln. SiO_2, 5 Thln. von eisenhaltigem Mn_3O_4, 15 Thln. Kalk und 15 Thln. Holzkohle im elektrischen Ofen Legirungen mit

Si	73,77 Proc.	68,85 Proc.
Mn	23,86 „	26,11 „
Fe	0,92 „	1,49 „
Ca	Spur	1,82 „

Diese Legirungen, welche vorwiegend Mangansilicid neben freiem Silicium enthalten, hinterlassen nach viermaligem, vier Tage dauerndem Digeriren mit kalter Flufssäure eisenfreies, krystallisirtes Silicium, dessen Siliciumgehalt zu 97,7 Proc. ermittelt wurde.

G. de Chalmot. Calciumsilicid [1]). — Wenn man beim Erhitzen eines Gemenges von Sand, Kalk und Kohle im elektrischen Ofen einen Ueberschufs von Sand und relativ wenig Kohle nimmt, so erhält man ein Calciumsilicid von metallischem Aussehen, welches den Analysen zu Folge freies Silicium und Eisensilicid enthält. Die Zusammensetzung derartiger Producte war beispielsweise folgende:

Si	71,19	62,48	81,65	91,99
Ca	19,75	28,41	15,61	5,60
Fe	3,74	2,74	3,61	0,92

Diese Silicide entwickeln mit Wasser, namentlich in der Wärme, etwas Wasserstoff, geben mit Salzsäure gelb bis orangeroth gefärbte Kieselsäure und mit Salzsäure und Schwefeldioxyd eine rothe Verbindung. Zuweilen entwickelt sich mit Salzsäure auch selbstentzündlicher Siliciumwasserstoff. Beim Kochen mit Salzsäure hinterbleibt eisenhaltiges krystallisirtes Silicium.

G. de Chalmot. Eisensilicide [2]). — Durch Zusammenschmelzen von Eisenfeilspänen, Holzkohlenpulver und Sand im elektrischen Ofen erhält man Silicide von 23 bis 46,2 Proc. Siliciumgehalt. Aus den siliciumärmeren Legirungen wurden Krystalle Fe_3Si_2 mit 25 Proc. Si isolirt, welche das spec. Gewicht 6,36 hatten. Die siliciumreicheren Legirungen werden als Gemenge dieser Verbindung mit dem von Hahn [3]) erhaltenen Silicid, $FeSi_2$, angesprochen.

Georges Friedel. Sur les Zéolithes et la substitution de diverses substances à l'eau qu'elles contiennent [4]). — In der ersten

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 83. — [2]) Daselbst, S. 85. — [3]) Ann. Chem. 129, 57. — [4]) Compt. rend. 122, 948—951 und 1006—1009.

Abhandlung berichtet Verfasser über ein in der Natur bis jetzt unbekanntes wasserhaltiges Alkalisilicat, $15 SiO_2 . 8 Al_2O_3, 6 Na_2O + 6 H^2O$, welches er gelegentlich entdeckte, das beim Erhitzen auf lebhafte Rothgluth sein Wasser verlor, aber trotzdem seine Krystallform durchaus nicht veränderte. Nur schwand das Volumen um 8,2 Proc. und änderte sich die Doppelbrechung. Obgleich das Wasser in einem bestimmten Molekularverhältnifs in dem Krystall vorhanden war, so glaubt Verfasser nach obigen Beobachtungen doch, dafs das Wasser in dem Silicat nur eine secundäre Rolle spiele. Verfasser glaubt auf dieselbe Weise die chemische Constitution einer Reihe von Silicaten, nämlich der Zeolithe, erklären zu können. Auch beim Analcim, der dem obigen Silicat ähnlich ist, und den anderen Zeolithen wird die Krystallform durch Glühen nicht zerstört und sie nehmen nach dem Abkühlen in feuchter Luft wieder Wasser auf und gelangen wieder in ihren früheren Zustand. Bei der Berührung mit Wasser zerspringen sie zum Theil unter starker Wärmeentwicklung. Darin, dafs die geglühten Zeolithe ebenso heftig wie Wasser auch Gase, wie Ammoniak, absorbiren und dieses je nach den Bedingungen mehr oder minder schnell wieder abgeben oder durch Wasser ersetzen, glaubt Verfasser ein Zeichen zu sehen, dafs von einer chemischen Bindung des Wassers nicht die Rede sein könne. In der zweiten Abhandlung führt Verfasser noch andere Körper an, die von den Zeolithen aufgenommen werden. Harmoton, der 9,71 Proc. Wasser verloren hatte, nahm z. B. 10,50 Proc. (?) Schwefelwasserstoff in 110 Stunden auf. Beim Chabasit ist die Absorption noch stärker; an freier Luft läfst er den Schwefelwasserstoff allmählich unter Wasseraufnahme wieder entweichen. Ebenso verhalten sich Kohlensäure, Aethylalkohol, Wasserstoff und Luft dem Harmoton und Chabasit gegenüber. Chabasit absorbirt z. B. 1,77 Gewichtsprocent Luft. Der geglühte Chabasit nahm sogar Siliciumfluorid auf, ohne Krystallform und Doppelbrechung zu ändern. Das Fluorsilicium entweicht beim abermaligen Glühen wieder als solches. Aus Siliciumtetrachlorid hält er etwas Kieselsäure zurück und Alkalisilicat nimmt er langsam auf, ohne zu zerfallen. Verfasser glaubt aus diesen sonderbaren Versuchen schliefsen zu können, dafs die Kieselsäure in den Zeolithen ebenso wie das Wasser in der Form eines gesättigten Moleküls unabhängig vom Hauptmolekül vorhanden sei, das die Krystallform bestimme. Er kommt zu dem Schlusse, dafs das Wasser und die verschiedenen oben genannten Substanzen nur mechanisch absorbirt in den Poren der Krystalle vorhanden seien und fügt dann noch eigenthümliche

Gedanken und Versuche an, welche zur Erklärung der Constitution von Silicaten dienen sollen.

F. Rinne. Ueber die physikalisch-chemische Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure auf Heulandit und über ein leicht zu gewinnendes Siliciumdioxyd [1]). — Wenn man Heulandit ($CaAl_2Si_6O_{16} + 6H_2O$) in wasserfreie Schwefelsäure legt oder erhitzt, wobei er $2H_2O$ verliert, so verändert er sich optisch in sehr verwickelter Weise. Beim Hineinlegen in Wasser bildet sich dann wieder Heulandit. Kochende verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen das Mineral unter Lösung der Basen, während wasserhaltige Kieselsäure zurückbleibt, deren Wassergehalt (8,73 Proc.) nur sehr schwer zu verflüchtigen ist, die schwach negativ doppeltbrechend ist und ihre optischen Eigenschaften, entgegen dem Tridymit, auch beibehält, wenn man sie erhitzt. Das specifische Gewicht dieser Kieselsäure ist 2,143.

P. Jannasch und J. Locke. Chemische Untersuchung des Topases [2]). — Verfasser weisen den Wassergehalt des Topases nach, den sie bei vier verschiedenen Proben zu 0,80, 1,02, 1,28 und 2,69 Proc. ermittelten. Die mitgetheilten Analysen führen zu der Formel $SiO_4 . Al . Al(F . OH)_2$.

R. Brauns. 1. Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoff auf Serpentin [3]) und 2. Betrachtungen über die chemische Zusammensetzung der Mineralien der Serpentinchlorid- und Glimmergruppe [4]). — Verfasser wendet sich gegen Schlüsse von Clarke und Schneider [5]) über die Constitution der Silicate, welche dieselben aus der Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoff auf dieselben ziehen, da das Gas nicht absolut trocken gewesen sei und durch den beigemengten Wasserdampf reactionsfähig geworden sei. Zu den weiteren Betrachtungen des Verfassers über die Constitution des Serpentinmoleküls bemerkt der Referent L. Weinschenk, dafs das vom Verfasser angenommene Zwischenglied zwischen Olivin und Serpentin durch nichts nachzuweisen sei und der Zerfall des Serpentinmoleküls beim Schmelzen gar nichts für dessen Schmelzen beweist. Ueberhaupt sei es nicht zulässig, aus den beim Schmelzen der Silicate gebildeten Verbindungen einen Schlufs auf die Constitution der Silicate zu ziehen. Es werden

---

[1]) Ref. Chemikerzeit. 20, Rep. 301; nach Neues Jahrb. f. Min., Geol. etc. 1896, I, 139—148. — [2]) Ref. Zeitschr. Kryst. 26, 634—635; nach Zeitschr. anorgan. Chem. 6, 168 u. 321. — [3]) Daselbst 26, 638—640; nach Zeitschr. anorgan. Chem. 8, 348. — [4]) Daselbst 26, 638—640; nach Neues Jahrb. f. Min., Geol. 1894, I, 205. — [5]) Zeitschr. anorgan. Chem. 8, 98.

dann noch weitere Erörterungen von Brauns über die Constitution der Silicate besprochen.

J. H. Coste. Grüner Schiefer von Llanberis [1]. — Verfasser giebt eine Analyse des obigen als Baustein aller Art hochgeschätzten Schiefers aus Nord-Wales, auf dessen nackter Oberfläche Farrenkräuter und andere harte Pflanzen frei wachsen, indem sie sich nur mit ihren Wurzeln festhalten. Aus der feingemahlenen Probe wurde durch zweimaliges Eindampfen mit starker Salzsäure gelöst:

Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	Alkalien, K_2O, Na_2O	P_2O_5
1,52	3,96	4,79	0,22	2,14	0,13	0,41 Proc.

Der Glühverlust betrug 1,34 Proc. Der unlösliche Rückstand (85,06 Proc. des Schiefers) enthielt:

Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Unbestimmt
1,60	18,68 Proc.	Spur	77,37	2,35 Proc.

Specifisches Gewicht des Schiefers bei $19^{0} = 2,818$. Der Schiefer zeichnet sich demnach durch einen hohen Phosphorsäuregehalt aus.

Wilhelm Michaëlis. Zur Genesis der Puzzolanen [2]. — Ein kalkhaltiges hydraulisches Bindemittel, welches seinen Reactionsprocefs mit den Atmosphärilien vollkommen abgeschlossen hat, ist aufs Neue ein hydraulisches Bindemittel geworden, denn es besteht vorwiegend aus kohlensaurem Kalk und aus Puzzolane und kann daher als eine durch viel kohlensauren Kalk stark verdünnte Puzzolane bezeichnet werden. Wenn der kohlensaure Kalk aus derartiger Puzzolane durch kohlensäurehaltiges Wasser gelöst und weggewaschen wird, so bleibt schliefslich ein ganz kalkfreier Rückstand. Dasselbe gilt von Hohofenschlacken. Kalkhydrosilicate können durch Kohlensäure vollständig zerlegt werden, wobei die hydraulische Kieselsäure als Hydrat abgeschieden wird und eine Puzzolane gebildet ist. Aehnlich sind die Puzzolanen in der Natur gebildet. Alle Puzzolanen in der Natur sind entweder primäre (z. B. Santorinerde) oder secundäre (z. B. Trafs) vulcanische Erzeugnisse, nämlich ähnlich wie die Schlackenwolle oder die granulirte Hohofenschlacke unter Mitwirkung hochgespannter Dämpfe zerstäubte oder granulirte Silicate. Die feuerflüssigen, kieselsäurereichen, Augit, Hornblende, Feldspath, Glimmer führenden Gesteinsarten, Thonschiefer etc. wurden zu Asche zerstäubt, ausgeworfen, unter Umständen, z. B. beim Trafs und seinen Begleitern, durch kohlensäurehaltiges Wasser weiter

[1]) Ber. 29, 2450—2451. — [2]) Chemikerzeit. 20, 1024.

zersetzt und hierdurch fast sämmtlicher Kalk gelöst, fortgeführt und zum Theil in der Nähe als Süſswasserkalk wieder abgeschieden. Eine Stütze für diese Ansicht bildet das Auftreten der noch heute im Absatzgebiete des Trasses reichlich flieſsenden Säuerlinge und Kohlensäurequellen. Durch die Einwirkung von hochgespanntem Wasserdampfe oder von Wasser bei hohem Druck wurde die chemische Verbindung von Kieselsäure mit Thonerde, Eisen (Mangan) derartig gelockert, daſs die Componenten als freie Hydrate zur hydraulischen Erhärtung fähig wurden. Dagegen können Thonerdehydrosilicate, die aus der Verwitterung bei gewöhnlicher Temperatur hervorgegangen sind, z. B. Kaolin, nicht mit Kalkhydraten erhärten. Bei diesen muſs erst durch Erhitzen bis zur Rothgluth eine Trennung durch Austreiben des chemisch gebundenen Wassers voraufgehen, während Traſs und die eigentlichen Puzzolanen gerade als Hydrate am Vorzüglichsten erhärten; bis zur Rothgluth erhitzter Traſs erhärtet zwar ebenso stark, aber viel langsamer als frischer, mit 7 bis 8 Proc. chemisch gebundenem Wasser; überhaupt verliert er um so mehr an Anfangsenergie, je stärker er erhitzt wird. Da Traſs, wie Verfasser bereits vor 20 Jahren erkannte, im Allgemeinen eine um so vorzüglichere Puzzolane ist, je mehr chemisch gebundenes Wasser er enthält, so hat Verfasser für die Beurtheilung des Trasses den Gehalt an chemisch gebundenem Wasser, d. h. den Glühverlust (bei drei- bis vierstündigem Glühen), als ein Hauptkennzeichen seiner Güte angeführt. Die Begleiter des echten Trasses enthalten weniger gebundenes Wasser; sie sind also bei ihrer Bildung wahrscheinlich nicht so hochgespannten Wasserdämpfen oder nicht so andauernd gespannten Dämpfen ausgesetzt gewesen oder sie sind nicht so schnell abgekühlt worden (durch Niederfallen in Wasser) und haben, nachdem sie ausgeworfen waren, durch Nachglühen Einbuſse an hydraulischer Energie erlitten. Für diese Erklärung spricht auch die weit geringere Zersetzbarkeit der Begleiter des echten Trasses durch Alkalilauge, als des echten Trasses selbst, der Santorinerde und anderer guter Puzzolanen. Verfasser ist der Ansicht, daſs der Traſs ausgeworfene, in Wasser abgesetzte Asche ist, auf die abermals kohlensäurehaltige Wasser eingewirkt haben.

Walther Hempel und Waclaw Jezierski. Ueber Steine, welche gegen schmelzende Alkalien und Schwefelalkalien beständig sind[1]. — Der in Norwegen, Südtyrol und Nordamerika vor-

[1] Chem. Ind. 19, 179—181.

kommende Topfstein (Lavezstein, Giltstein), welcher aus einem Gemisch von Talk, Chlorit und Dolomit besteht und im natürlichen Zustande so weich ist, dafs sich leicht Gefäfse daraus schneiden lassen, ist im gebrannten Zustande hart und widerstandsfähig gegen schmelzende Alkalien und Schwefelalkalien, so dafs er sich zur Ausfütterung von Oefen, in denen Alkalien und Schwefelalkalien geschmolzen werden sollen, bewährt hat. Ein aus Norwegen stammender Topfstein enthielt nach dem Mittel zweier Analysen:

SiO_2	44,25 Proc.	MgO	20,7 Proc.
CaO	3,4 „	Na_2O	4,7 „
Fe_2O_3	4,2 „	Cl	0,2 „
FeO	7,65 „	H_2O	10,6 „
Al_2O_3	4,25 „		

Um die Widerstandsfähigkeit des gebrannten Topfsteins zu erfahren, wurden kleine Stücke desselben im Platintiegel bei Silberschmelzhitze der Einwirkung von Schwefelalkalien (einem Gemisch von 5 Thln. Soda und 2 Thln. Schwefel) $^3/_4$ Stunden und Soda eine Stunde ausgesetzt. An Schwefelalkalien verlor der Topfstein 0,2 Proc., an Soda 0,4 Proc. seines Gewichtes, während ein Chamottestein in gleicher Weise beim Behandeln mit Soda 54,3 Proc. verlor. Der Topfstein ist bei Gufseisenschmelzhitze unschmelzbar, während er bei Stahlschmelzhitze zu fliefsen beginnt. Verfasser suchten den Topfstein künstlich herzustellen. Sie bedienten sich hierzu eines Lehmes, wie er zur Ziegelfabrikation diente, ferner gebrannter Magnesia (des Nebenproductes der Zersetzung von Chlormagnesium) und eines Dolomites. Diese Materialien wurden analysirt und daraus Mischungen hergestellt, von denen die einen denselben Kieselsäuregehalt, die anderen denselben Magnesiumgehalt hatten wie der Topfstein, im Uebrigen aber mehr oder weniger von der Zusammensetzung des Topfsteines abwichen. Die Mischungen wurden bei Silberschmelzhitze im Graphittiegel gebrannt. Die Mischungen aus Lehm und gebrannter Magnesia mit dem gleichen Kieselsäuregehalt wie der Topfstein verloren beim Behandeln mit geschmolzenen Schwefelalkalien 0,12 Proc. und mit geschmolzener Soda 0,02 Proc., während die Mischung mit gleichem Magnesiagehalt in Schwefelalkalien nur 0,18 Proc. verlor, aber von Soda vollständig zersetzt wurde. Die gebrannten Mischungen aus Lehm und Dolomit mit gleichem Kieselsäuregehalt wie der Topfstein verloren beim Behandeln mit schmelzenden Schwefelalkalien 0,01 Proc. und mit schmelzender Soda 0,05 Proc. Der Stein war gegen concentrirte Salzsäure gleichfalls sehr beständig. Das Ge-

misch erwies sich als noch schwerer schmelzbar wie der Topfstein.

H. Günther. Der Gehalt der Ziegelthone an Sulfaten und die Zunahme derselben beim Brennen mit Steinkohlen [1]). — Verfasser fand in Ausblühungen an einer bestimmten Backsteinsorte 27,60 Proc. Na_2SO_4 und 70,34 Proc. K_2SO_4 und 0,85 Proc. $CaSO_4$. Die verwendeten Thone hatten meist nur geringe Mengen von Sulfaten. Dagegen zeigte Verfasser, dafs selbst in schwefelfreier Luft im Ziegelthone ganz beträchtliche Mengen von Sulfat gebildet werden können, wenn die Thone, wie es hier der Fall war, Schwefelkies enthalten. Die Ausblühungen waren also durch eine Wechselwirkung zwischen den Alkalien des Mörtels und dem Gypsgehalte der Ziegel bedingt.

H. Günther. Verhalten löslicher Salze im Thone beim Brennen [2]). — Wenn man Thone einzeln mit einer Reihe von Salzen, wie Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorbaryum, Natriumcarbonat und Gyps mischt, so nehmen alle diese Bestandtheile beim Brennen bedeutend ab. Das Chlor entweicht vollständig und aufserdem ist bei den mit Chloriden versetzten Thonen nicht eine Zunahme, sondern eine Abnahme im Gehalte an löslichen Bestandtheilen zu constatiren. Auch Soda nimmt beim Brennen ab. Nur beim Zusatz von Sulfaten enthalten die gebrannten Ziegel mehr wasserlösliche Salze, als bei Verwendung von reinem Thon.

G. Oddo. Sui cementi idraulici [3]). — Die Arbeit über Cemente, welche Verfasser gemeinsam mit E. Manzella [4]) ausführte, sind von Cossa [5]) und Rebufatt [6]) einer Kritik unterworfen worden. Die vorliegende Abhandlung ist eine Antwort des Verfassers auf diese Kritiken, namentlich auf die Kritik von Cossa, die den Werth der chemischen Analyse auf procentische Zusammensetzung für die Erklärung der Constitution der Cemente in Uebereinstimmung mit Le Chatelier sehr herabsetzt. Die Erwiderung enthält in ihrem ersten Theile nichts Neues, im zweiten Theile werden bereits einige Angaben über die Schmelzversuche im elektrischen Ofen gemacht, die in der folgenden Arbeit näher beschrieben sind und zum Theil den Angaben von Le Chatelier

---

[1]) Ref. Chemikerzeit. 20, Rep. 280; nach Thonind.-Zeit. 20, 583. — [2]) Daselbst, Rep. 280; nach Thonind.-Zeit. 20, 600. — [3]) Accad. dei Lincei, Rend. [5], 5, I, 331—339. — [4]) Daselbst [5] 4, I, 19 u. Gazz. chim. ital. 25, II, 101. — [5]) Accad. dei Lincei, Rend. [5], 4, II, 263. — [6]) Gazz. chim. ital. 25, II, 481.

und Cossa widersprechen, die das Tricalciumphosphat als den bindenden Bestandtheil im Cemente annehmen. Zum Schlufs wendet sich Verfasser noch kurz gegen die Kritik von Rebufatt.

G. Oddo. Fusioni al forno elettrico [1]). — Diese Arbeit enthält die im Vorstehenden bereits kurz erwähnten Schmelzversuche, die Verfasser zur Erforschung der Constitution der Cemente anstellte. Bei fünf Minuten langem Erhitzen von granulirtem Kalk, der mit Wasser schnell reagirte, in einem elektrischen Ofen bei einem Wechselstrom von 40 Volt und 120 Ampère wurde ein Theil des Kalkes zu einer gläsernen Masse geschmolzen, während der Rest körnig blieb. Während der körnige Theil unter Entwicklung von Wärme schnell mit Wasser gelöscht wurde, blieb die geschmolzene Masse bei eintägigem Eintauchen in Wasser unverändert, nach zwei bis drei Tagen zerfiel sie in Stücke, nach acht Tagen war der gröfste Theil gelöscht, es blieben jedoch noch kleine Stückchen übrig, die vom Wasser nicht zersetzt waren. Durch die angewandte hohe Temperatur wird der Kalk also nicht verändert gegen Wasser, sondern es tritt nur eine Veränderung der molekularen Aggregation ein. Durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Kieselsäure und Kalk wurde das Calciummetasilicat, $SiO_2 . CaO$, erhalten, das dem Mineral Wollastonit entspricht. Zur Herstellung dieser Verbindung wurde feinstgepulverte Kieselsäure mit Kalk innig gemischt, geknetet, getrocknet und geprefst und in einem Schmelztiegel von demselben Material im elektrischen Strome von obiger Stärke in fünf Minuten vollkommen geschmolzen. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze zu einer dichten krystallinischen Masse. Das Orthosilicat, $SiO_2 . 2 CaO$, wurde in ähnlicher Weise durch neun Minuten dauerndes Schmelzen als eine krystallinische Masse erhalten, die beim Abkühlen in ein schmutzigweifses Pulver zerfällt. Letztere Eigenschaft des Orthosilicats wurde schon von Le Chatelier erkannt. Im gewöhnlichen Gas- oder Kohlenofen wurden beim Erhitzen von Kieselsäure mit 1 oder 2 Mol. Kalk keine geschmolzene Verbindungen erhalten. Beim 10 Minuten langen Erhitzen von 1 Mol. Kieselsäure mit 3 Mol. Kalk im elektrischen Ofen entsteht eine Schmelze, die beim Abkühlen ebenfalls in ein weifses Pulver und in eine porcellanartige Masse zerfällt, von denen ersteres aus Orthosilicat + 1 CaO besteht, während letztere einen Ueberschufs von Kalk über Tricalciumsilicat enthält. Beim Erhitzen von 1 Mol. Kieselsäure mit 6 Mol. Kalk entsteht bei halbstündiger

[1]) Accad. dei Lincei, Rend. [5], 5, I, 361—364.

Einwirkung des Stromes eine Masse, die beim Abkühlen theils in Pulver zerfällt, theils eine weifse, porcellanartige Masse bildet. Das Pulver besteht aus Orthosilicat und freiem Kalk, beim Vermischen mit Wasser bläht sich die Verbindung unter Wärmeentwicklung auf. Die porcellanartige Masse reagirt allmählich mit Wasser ebenso, wie der für sich allein geschmolzene Kalk. Alle oben beschriebenen, durch Schmelzen im elektrischen Ofen hergestellten Verbindungen von Kieselsäure und Kalk erhärten im feinstgepulverten Zustande mit Wasser weder für sich, noch in Mischung mit Kalk. Bei der Behandlung mit Salzsäure geben sie sämmtlich gelatinöse Kieselsäure. Die Resultate bieten Interesse für das Studium der Constitution der Cemente, indem sie zeigen, dafs sich auch beim Erhitzen von Kieselsäure mit einem Ueberschusse von Kalk nur Orthocalciumsilicat bildet, während der überschüssige Kalk die Eigenschaft behält, durch Wasser gelöscht zu werden.

A. Stutzer. Beobachtungen über die Wirkung von Wasser auf Cement [1]. — In zwei Städten des Rheinlandes waren die Cementbetonwände der Sammelbassins der Wasserleitungen durch das Wasser zerstört, indem der Cementverputz in einen bräunlichen Schlamm verwandelt war. Die beiden Wässer waren rein; die festen Bestandtheile bestanden gröfstentheils aus kohlensaurem Kalk. Der Cement war normal zusammengesetzt, während der Schlamm 8 Proc. CaO, 10 Proc. Fe_2O_3 und 25 Proc. Al_2O_3 enthielt. Es war also ein grofser Theil des Kalkes gelöst. Verfasser führt die lösende Wirkung des Wassers auf den in vielen Leitungswässern des Rheinlandes vorhandenen hohen Gehalt an freier Kohlensäure zurück.

Fritz Kluge. Zur Bestimmung des Kalkgehaltes im Rohmaterial zur Portlandcementfabrikation [2]. — Nach der nur für die Praxis bestimmten und für diese hinreichend genauen Methode wird das feingepulverte Rohmaterial im Platintiegel geglüht und der Inhalt nach dem Abkühlen in kochendes Wasser gegeben. Nach dem Kochen wird ein Ueberschufs von titrirter Schwefelsäure hinzugegeben, wieder aufgekocht und mit titrirter kohlensäurefreier Kalilauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn zu Ende titrirt. Die Resultate sind nur für ein und dasselbe Rohmaterial vergleichbar, da das Verhältnifs von Alkalien zur Summe der alkalisch reagirenden Bestandtheile in den verschiedenen Rohmaterialien schwankt.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 317—318. — [2]) Chemikerzeit. 20, 372.

Henri Moissan. Darstellung und Eigenschaften des Titans[1]). — Ganz reines Titan ist bisher noch nicht dargestellt worden. Die Bereitung des reinen Metalls macht wegen seines hohen Schmelzpunktes und seiner Verwandtschaft zum Kohlenstoff und zum Stickstoff Schwierigkeiten. Wenn man Titansäure im elektrischen Ofen successive höheren Temperaturen unterwirft, so entstehen nach einander das blaue Titanmonoxyd, Titanstickstoff der Formel Ti_2N_2 und geschmolzenes Titan oder ein krystallisirtes Carbid, TiC. Um die Bildung des Titanstickstoffs zu vermeiden, mufs man Ströme von 1000 bis 2000 Ampère und ca. 60 Volt benutzen und dadurch die Temperatur über den Zersetzungspunkt der Stickstoffverbindung steigern. Man erhält dabei kohlenstoffreiches Titan, dem durch Erhitzen mit Titandioxyd ein Theil des Kohlenstoffs entzogen werden kann. Ein 2 Proc. Kohlenstoff enthaltendes Titan bildete eine geschmolzene Masse von weifsem Bruch und dem spec. Gewicht 4,87. Es ist spröde und härter als Bergkrystall. Es ist schwieriger schmelzbar als Vanadin und weit weniger schmelzbar als Chrom, Wolfram, Molybdän und Zircon. In seinen Eigenschaften steht es dem Silicium am nächsten. Chlor greift bei 350° unter Entflammung an, Brom bei 360°; im Sauerstoff brennt Titan bei 260°. Mit Stickstoff verbindet sich das durch Reduction mit Natrium abgeschiedene Titan leichter als das geschmolzene; aber auch dieses verbindet sich im gepulverten Zustande mit Stickstoff bei 800° unter Temperatursteigerung. Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff und Silicium greifen Titan ebenfalls an. In geschmolzenem Eisen und Blei löst sich Titan ziemlich leicht; mit Kupfer, Zinn und Chrom giebt es Legirungen. Concentrirte heifse Salzsäure löst Titan unter Wasserstoffentwicklung und Bildung einer violetten Lösung. Salpetersäure greift langsam unter Bildung von Titansäure an, Königswasser reagirt leichter. Verdünnte Schwefelsäure löst Titan schon in der Kälte, schneller in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung und Bildung einer violetten Lösung. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt mit Titan in der Wärme Schwefeldioxyd. Sehr energisch wird Titan von einem Gemisch von Salpetersäure mit Flufssäure angegriffen. Geschmolzenes Kaliumnitrat greift Titan an; energischer wirkt Kaliumchlorat bei seiner Zersetzungstemperatur. Die geschmolzenen Alkalicarbonate lösen Titan unter Entflammung. Wasserdampf bildet bei 800° Wasserstoff und Titandioxyd; Silberfluorid wird bei 320° reducirt.

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 9, 229—237.

Titancarbid, TiC, wird durch Schmelzen von 160 Thln. Titandioxyd mit 70 Thln. Kohlenstoff durch einen Strom von 1000 Ampère und 70 Volt dargestellt. Es bildet eine krystallinische, geschmolzene Masse vom spec. Gewicht 4,25, ist nicht angreifbar durch Salzsäure, angreifbar durch Königswasser und wird auch bei 700° durch Wasserdampf nicht zersetzt. Im Sauerstoff brennt es besser als Titan. Das Nitrid wurde durch Erhitzen von Titan oder Titancarbid in einem Lichtbogen von 300 Ampère und 70 Volt dargestellt. Es bildet eine bronzefarbene, geschmolzene Masse vom spec. Gewicht 5,18 und einer Härte, die der des Diamanten nahe steht. Es enthält 78,3 bis 78,7 Proc. Titan, ist aber identisch mit dem von Friedel und Guerin dargestellten Product der Formel Ti_2N_2.

F. P. Venable. Die Chloride des Zirconiums [1]. Durch Auflösung von Zirconiumhydroxyd in concentrirter Salzsäure und häufige Umkrystallisation aus letzterer erhält man eine Verbindung, die der Verfasser früher, weil sie 39,16 Proc. Zircon enthält, für Zirconiumtetrachlorid ansah. Der Chlorgehalt beträgt aber nicht 61,01 Proc. Chlor, sondern nur 35,5 Proc. Wahrscheinlich ist die Verbindung ein Oxychlorid, vielleicht von der Formel



$$Zr(OH)_3Cl_7 . 5H_2O.$$

L. A. Hallopeau. Sur les combinaisons zirconotungstiques [2]. — Aehnlich der Kieselsäure geht auch das frisch gefüllte Zirconhydroxyd mit Wolframsäure Verbindungen ein. Kocht man dasselbe mit parawolframsaurem Kali, $12WoO_3 . 5K_2O . 11H_2O$, welches man allmählich zusetzt, längere Zeit, so krystallisirt aus der filtrirten Flüssigkeit im Vacuumexsiccator das Salz $10WoO_3 . ZrO_2 . 4K_2O + 15H_2O$, während aus den Mutterlaugen das Salz $10WoO_3 . 2ZrO_2 . 4K_2O + 20H_2O$ isolirt werden kann; die prismatischen Krystalle des letzteren wirken stark auf das polarisirte Licht. Die letztere Eigenschaft hat auch das Ammoniumsalz, $10WoO_3 . ZrO_2 . 3(NH_4)_2O, H_2O + 13H_2O$, welches in analoger Weise aus parawolframsaurem Ammon dargestellt wird und schöne rhomboëdrische Prismen bildet; dieselben verwittern indefs rasch an der Luft und werden sogar in der Mutterlauge allmählich trübe.

H. L. Wells und H. W. Foote. Ueber die Doppelfluoride von Cäsium und Zirconium [3]. — Marignac hat folgende Doppelfluoride des Ammoniums und des Kaliums dargestellt. $3NH_4F . ZrF_4$,

---

[1] Americ. chem. soc. J. **18**, 842. — [2] Compt. rend. **122**, 1419. — [3] Sill. Americ. J. [4] 1, 18—20.

$2NH_4F.ZrF_4$, $3KF.ZrF_4$, $2KF.ZrF_4$ und $KF.ZrF_4.H_2O$. Cäsiumdoppelfluoride hat Marignac nicht dargestellt. Die Verfasser erhielten durch Vermischung der Lösungen der einfachen Moleküle, Eindampfen und Abkühlen drei Doppelfluoride. Bei Gegenwart eines Ueberschusses von Cäsiumfluorid entsteht das Salz $2CsF.ZrF_4$. Dasselbe krystallisirt in ziemlich grofsen, hexagonalen Tafeln mit negativer Doppelbrechung und kann unverändert aus Wasser umkrystallisirt werden. Ist mehr Zirconiumfluorid zugegen, so erhält man das Salz $CsF.ZrF_4.H_2O$ in monoklinen Krystallen, die in der Richtung der Orthoaxe langgestreckt sind; auch dieses Salz kann unverändert umkrystallisirt werden. Ist ein gröfserer Ueberschufs von Zirconfluorid zugegen, so erhält man äufserst kleine, schwer lösliche Krystalle des Salzes $2CsF.3ZrF_4.2H_2O$, die schwach doppeltbrechend sind. Beim Umkrystallisiren aus Wasser entsteht neben diesem Salze das Salz $CsF.ZrF_4.H_2O$.

Edgar F. Smith und Harry B. Harris. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Dioxyde von Zirconium und Thorium [1]). — Es wurde Zirconiumdioxyd mit Phosphorpentachlorid in einem evacuirten Glasrohr auf 140° erwärmt. Das Product der hierbei eintretenden Reaction wurde im Chlorstrom destillirt, wodurch Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid entfernt wurden. Es bildet sich ein aus Krystallen bestehendes Sublimat, das sich in Wasser unter Bildung von Salzsäure und Ausscheidung von Zirconiumhydroxyd löst. Aus der Menge dieser beiden Zersetzungsproducte ergiebt sich für das Sublimat die Formel $ZrCl_4$ des Zirconiumtetrachlorids. Thoriumdioxyd reagirt bei 240° mit Phosphorpentachlorid und geht dabei in Thoriumtetrachlorid, $ThCl_4$, über.

Eugen Kotzur, Berlin. Verfahren zur Gewinnung von Zinnchlorid aus unreinen, zinnhaltigen Lösungen. D. R.-P. Nr. 85567 vom 25. Nov. 1894 [2]). — Aus Lösungen, die Zinnchlorid von vornherein oder nach Ueberführung von Chlorür enthalten, läfst sich dasselbe unter Vermeidung der bekannten Dissociation abdestilliren, wenn man die Destillation im Salzsäurestrom bei möglichst niedrigem Druck vornimmt.

V. Thomas. Action de l'iode sur le chlorure stanneux [3]). — Bei der Einwirkung einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff auf wasserfreies Zinnchlorür entsteht an Stelle des erwarteten Chlorjodids ein in Schwefelkohlenstoff lösliches Gemenge von Chlor-

[1]) Americ. chem. soc. J. 18, 654—656. — [2]) Patentbl. 17, 235. — [3]) Compt. rend. 122, 1539—1541; s. auch Bull. soc. chim. [3] 15, 1092—1093.

jod und Zinntetrajodid. Man kann den Reactionsverlauf durch die Gleichung



$$3\,SnCl_2 + 7\,J_2 = 3\,SnJ_4 + 2\,JCl_3$$

ausdrücken.

V. Thomas. Einwirkung des Stickstoffdioxyds auf die Stannihaloide [1]). — Leitet man Stickstoffdioxyd in eine verdünnte Lösung von Zinntetrachlorid in Chloroform, so erhält man als Niederschlag eine Verbindung der Formel $SnOCl_2 . 3\,SnCl_4 . N_2O_5$, während Nitrosylchlorid entweicht. Beim Erwärmen der Verbindung entweichen Dämpfe, die sich an den kälteren Stellen des Gefäfses krystallinisch niederschlagen, während der Rückstand aus Zinndioxyd besteht. Das krystallinische Sublimat hat, wie schon Hampe zeigte, die Formel $3\,SnCl_4 . 4\,NOCl$; es entsteht, indem das Stickstoffpentoxyd mit dem an Zinn gebundenen Chlor reagirt, wobei das Chlor durch Sauerstoff ersetzt wird und sich mit dem NO-Rest zu Nitrosylchlorid vereinigt. Bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Zinntetrabromid entsteht die Verbindung $3\,SnOBr_2 . SnO_2 . N_2O_5$; auch dieser Körper wird durch Erwärmung zersetzt, aber ohne dafs dabei ein Sublimat entsteht. Die Zusammensetzung des bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf eine Lösung von Zinntetrajodid in Chloroform entstehenden Körpers ist noch nicht sicher ermittelt; der Verfasser hält die Formel $4\,SnO_2 . N_2O_5 . 4\,H_2O$ für die am meisten wahrscheinliche.

G. Urbain. Beitrag zur Kenntnifs des Thoriums [2]). — Man kann Thor vom Cer vollständig durch Ueberführung in die Acetylacetonverbindung trennen. Man behandelt zu diesem Zweck das rohe Oxalat mit Ammoniumoxalat, fällt durch Ammonium Thorhydroxyd, löst dieses in Salzsäure und fällt von Neuem durch Natriumthiosulfat. Das so gereinigte Thorhydroxyd wird in verdünntem Alkohol suspendirt und Acetylaceton wird eingetragen, wobei das Thoriumacetylacetonat, $Th(C_5H_7O_2)_4$, entsteht. Dasselbe ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich und bildet schöne, bei 171 bis 172° schmelzende, monokline Prismen. Das dem Thorhydroxyd beigemengte Cerhydroxyd wird bei der Behandlung mit Acetylaceton in ein graues, amorphes, in Chloroform und Alkohol fast unlösliches Pulver verwandelt.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 309—315. — [2]) Daselbst, S. 347—349.

Metalle.

Allgemeines.

E. Weinschenk. Vergleichende Studien über die dilute Färbung der Mineralien [1]). — Die Mineralien kann man in Bezug auf ihre Färbung in zwei Hauptgruppen theilen: 1. in solche, deren Färbung eine Eigenthümlichkeit der Substanz selbst ist, sog. eigenfarbige, z. B. Zinnober, Kupferlasur etc., und 2. in solche, welche eine andere Färbung aufweisen, als ihrer Substanz zukommt. Bei letzteren Mineralien kann man zwei Unterabtheilungen unterscheiden, je nachdem der Farbstoff in dem Mineral in gleichmäfsiger Vertheilung — ähnlich wie in einer Lösung — vorhanden ist („dilute Färbung"), oder aber die Färbung von einzelnen individualisirten Einschlüssen herrührt. Anisotrope, dilut gefärbte Mineralien zeigen einen mit der Symmetrie übereinstimmenden Pleochroismus, dagegen die durch Einschlüsse gefärbten nicht. Die dilute Färbung verschwindet häufig schon durch nur gelinde Erwärmung (200°) oder unter der Einwirkung des Lichtes; andererseits kann sie bei manchen der durch Hitze entfärbten Mineralien künstlich (durch Kathodenstrahlen etc.) wieder erzeugt werden. Eine dilute Färbung konnte Sénarmont [2]) bei Strontiumnitrat erzeugen beim Krystallisiren desselben aus Campecheholzabsud, doch sind sonstige dilute Färbungen anorganischer Krystalle durch organische Farbstoffe kaum zu erhalten, während organische Krystalle durch organische Farbstoffe sehr leicht gefärbt werden können. Verfasser glaubt die Farbe der braunen Rauchquarze etc. auf die mögliche Anwesenheit von Titansesquioxyd (Ti_2O_3) und Zinnsesquioxyd, welche beide stark gefärbt sind, zurückführen zu können. Doch ist die geringe Beständigkeit der Farbstoffe der Mineralien alsdann auffallend. Wahrscheinlich ist das Ti_2O_3 in isomorpher Vertretung für Fe_2O_3 vorhanden. Mineralien, bei denen dies bestimmt erkannt ist, verlieren gleichfalls ihre Färbung sehr leicht. In einigen Mineralien ist Kupferoxydul (Hyacinth), in anderen Chromoxyd (Rubin, Saphir) als färbende Substanz bestimmt nachgewiesen, bei anderen dagegen (Granat) ist die färbende Substanz nicht erkannt. Ein

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 12, 375—392. — [2]) Ann. chim. phys. [3], 41, 134.

Eisengehalt als solcher ist nicht immer Ursache einer Färbung, da es sehr eisenreiche farblose Mineralien giebt, dagegen ist wiederum bei anderen Mineralien die Zunahme der Färbung mit dem höheren Eisengehalt nachgewiesen. Auch die Phosphorescenz scheint durch ähnlich vertheilte Beimengungen, wie solche für die dilute Färbung angenommen werden müssen, verursacht zu sein. Dilut gefärbte Mineralien zeigen am häufigsten optische Anomalien. Verfasser gelangt dann zu dem Schlusse, dafs in weitaus der überwiegenden Zahl der Fälle, wenn nicht in allen, anorganische Verbindungen in äufserst geringen Beimengungen als die Ursachen der diluten Färbung der Mineralien angesehen werden müssen und dafs dabei besonders häufig sonst seltenere Elemente, wie Titan, Zircon, Zinn, die Cermetalle, vielleicht auch Vanadin und die sich anschliefsenden Elemente, in Frage kommen.

Alkalimetalle.

E. Wiedemann und G. C. Schmidt. Fluorescenz des Natrium- und Kaliumdampfes und Bedeutung dieser Thatsache für die Astrophysik [1]). — Verfasser beabsichtigen, die Fluorescenz- und Elektroluminescenzerscheinungen von Metalldämpfen zu studiren; wegen experimenteller Schwierigkeiten konnten vorerst nur Natrium- und Kaliumdampf untersucht werden. Für die Fluorescenzversuche wurde das Metall in einer evacuirten Glaskugel auf passende Temperatur erhitzt und dem durch eine Sammellinse erzeugten Strahlenkegel des Sonnen- oder elektrischen Bogenlichtes ausgesetzt. Ein seitlich angeordneter Spectralapparat diente zur Beobachtung des ausgestrahlten Fluorescenzlichtes. Das *Fluorescenzspectrum des Natriumdampfes* besteht aus einer Bande im Roth, und, was besonders interessant ist, einer *cannelirten* Bande im Grün und der einzelnen Natrium*linie* im Gelb. Die Fluorescenzspectra aller bisher beobachteten flüssigen und festen Körper weisen nur verwaschene *continuirliche* Streifen auf, keine Linien oder cannelirte Banden. *Kaliumdampf* lieferte nur ein intensiv rothes Band; Linien konnten nicht beobachtet werden. In Folge der Photoluminescenz (Fluorescenz) war auch *Elektroluminescenz* der Dämpfe zu erwarten. Dieselbe konnte durch die Ladungen einer Influenzmaschine thatsächlich hervorgerufen werden und gab aufser den Metalllinien Spectren von Banden, deren Lage den Fluorescenzbanden entsprach. Nach der Stokes'schen Regel

[1]) Ann. Phys., N. F. 57, 447—453.

ist das erregte Fluorescenzlicht stets weniger brechbar als das die Fluorescenz erregende Licht. — Im vorliegenden Falle waren wenigstens keine grofse Abweichungen hiervon zu constatiren. Die beschriebenen Erscheinungen sind für die *Astrophysik* besonders wichtig. In der Sonnenatmosphäre finden sich die verschiedensten Metalldämpfe; diese müssen in Folge der Bestrahlung durch die Sonne ein intensives Fluorescenzlicht aussenden. Es können hierdurch eine Reihe von Erscheinungen erklärt werden, insbesondere erfährt das Spectrum der Corona so wohl die einfachste Deutung.

J. Elektrolyse von Schlempen des Entzuckerungsbetriebes [1]. — Der ungenannte Verfasser beschreibt in wenig klarer und mehrfach durch sinnstörende Druckfehler entstellter Form einige vorläufige Versuche über die Anreicherung von Pottasche in Schlempekohle. Die zur Calcination gelangenden Schlempen enthalten erhebliche Mengen Chlorkalium. Dieses ist für die Pottaschengewinnung bisher unbenutzt geblieben und soll nun durch Elektrolyse der Schlempe in Aetzkali (bezw. Kaliumcarbonat) und freies Chlor zerlegt und somit verwerthet werden. Wie aus den mitgetheilten Versuchen hervorgeht, läfst sich in der That eine nennenswerthe Steigerung der Alkalinität der Schlempen erzielen. Doch ist an Chlorgas nur ein geringer Bruchtheil der theoretischen Ausbeute zu gewinnen, und aufserdem bedecken sich die Kathodenplatten rasch mit einem nichtleitenden Ueberzug von Erdalkalihydrat. (Letzterer Umstand allein dürfte genügen, um eine praktische Durchführbarkeit des Verfahrens vorläufig auszuschliefsen, wenngleich Verfasser dieselbe „bejahend dargethan zu haben“ glaubt. D. Ref.)

Kubierschky. Die deutsche Kaliindustrie [2]. — In diesem auf der Generalversammlung der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie in Halle a. d. S. gehaltenen Vortrage wird in anziehender Weise zunächst die Entstehung der Steinsalz- und Kalisalzlager in Norddeutschland besprochen, in denen von unten nach oben folgende Regionen unterschieden werden: 1. Anhydrid, 2. Steinsalz, 3. Polyhalit, 4. Kieserit und Carnallit mit Steinsalz, 5. Carnallit-, 6. Salzthon, 7. Anhydrid. Durch secundäre Einwirkung des Wassers entstanden aus dem Carnallit: Hartsalz, Kainit, Schönit und Steinsalz. An diese Ausführungen schliefst sich eine Darstellung der Geschichte der deutschen Kaliindustrie und an

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 573—577. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 413—418.

diese einige Methoden der Verarbeitung der Stafsfurter Salze. Die Verarbeitung des Carnallits (KCl, $MgCl_2$, $6H_2O$) stützt sich 1. auf die leichte Löslichkeit desselben in heifsen Chlormagnesiumlaugen gegenüber Steinsalz und Kieserit, 2. darauf, dafs der Carnallit aus Laugen mit weniger als 300 g $MgCl_2$ im Liter nicht als solcher auskrystallisirt, sondern dafs sich Chlorkalium ausscheidet und Chlormagnesium in Lösung bleibt; 3. auf die Schwerlöslichkeit des Chlorkaliums in kalt gesättigter Chlormagnesiumlauge; 4. darauf, dafs Chlorkalium-Chlornatrium sich in kaltem Wasser wie 1 : 2, in heifsem wie 2 : 1 löst. Die Endlauge von Chlormagnesium wird auf Salzsäure und Magnesia, auf Chlormagnesium oder zum Theil auch auf Brom verarbeitet, von dem ca. 0,25 Proc. vorhanden sind. Aus Kainit und Schönit wird das Kali in Form von schwefelsaurem Kalimagnesium gewonnen. Beim Eindampfen dürfen hier gewisse Temperaturen nicht überschritten werden, weil sich sonst schwer zu behandelnde wasserarme Doppelverbindungen von K_2SO_4 und Na_2SO_4, z. B. $K_2SO_4 . 2MgSO_4$, bilden. Trotz des niedrigen Gehaltes von $^1/_{50}$ bis $^1/_{100}$ Proc. wurden die Rohsalze in Aschersleben einige Jahre mit Erfolg auf Rubidium verarbeitet.

Clavenad. Nouveau corps pour l'éclairage par incandescence. F. P. Nr. 253139 vom 14. Jan. bis 25. April 1896 [1]). — Gegenstand des Patentes ist die Herstellung eines neuen Glühlichtkörpers. Man taucht die zur Beleuchtung bestimmten Körper in eine wässrige oder salpetersaure zinkoxydhaltige Lösung von Kaliumbichromat.

B. Sjollema. Perchlorat als Ursache der schädlichen Wirkung des Chilisalpeters auf Roggen [2]). — Verfasser fand, dafs bei Chilisalpetern, die schädlich auf Roggen gewirkt hatten, durch Glühen eine deutliche Zunahme von Chloriden zu constatiren war, welche durch Chlorate oder Perchlorate bedingt sein konnte. Die angestellten Reactionen auf Chlorate (1. Gelbfärbung durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure; 2. Verhalten gegen eine durch schweflige Säure entfärbte Lösung von Indigo in Schwefelsäure; 3. Schütteln der Lösung mit feuchtem Silberoxyd, Kochen des chlorfreien, mit verdünnter Salpetersäure neutralisirten Filtrates mit einem Gladstone-Tribe'schen Kupferzinkelement und Prüfung des decantirten Filtrates auf Chloride mit Salpetersäure und Silbernitrat) fielen negativ aus, obwohl durch die dritte Methode noch 2 mg $KClO_3$ angezeigt wurden. Sjollema prüfte

[1]) Monit. scientif. [4] 10, II, 187. — [2]) Chemikerzeit. 20, 1002—1004.

daher auf Perchlorate, deren Nachweis er, wie folgt, führt: 20 g Chilisalpeter werden in 20 ccm Wasser gelöst und unter Abkühlen allmählich 15 ccm concentrirte Schwefelsäure zugegeben, alsdann wird zur Reduction der Salpetersäure durch diese stark saure Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet und nach Beendigung der Reduction der abgeschiedene Schwefel abfiltrirt. Bei Anwesenheit einer genügenden Menge Perchlorat (das durch Schwefelwasserstoff nicht reducirt wird) entsteht im Filtrat auf Zusatz einer Lösung von Rubidiumchlorid ein krystallinischer Niederschlag. Verwendet man statt Rubidiumchlorid Kaliumacetat, so ist die Reaction weniger empfindlich. Zum Nachweise, dafs der krystallinische Niederschlag aus Perchlorat besteht, wird derselbe auf einem Filter gesammelt, mit wenig Wasser und verdünntem Alkohol ausgewaschen und der von Chloriden vollkommen befreite Rückstand auf einem Platinbleche nach Zusatz von wenig Natriumnitrat und Natriumcarbonat geglüht, und das durch die Zersetzung des Perchlorats gebildete Chlorid in bekannter Weise nachgewiesen. Auch kann man sich durch die mikroskopische Untersuchung überzeugen, dafs der Niederschlag aus Rubidium- bezw. Kaliumperchlorat besteht. Aufser durch diese Methode konnte Verfasser auch durch Destillation der obigen mit Schwefelsäure zersetzten Lösung im Fractionirkolben Ueberchlorsäure nachweisen. Im Destillate wurde die Ueberchlorsäure entweder direct mit Rubidiumchlorid niedergeschlagen oder nach vorhergehender Fällung der Schwefelsäure mit Baryumcarbonat wie oben angegeben identificirt. Auch wies Verfasser nach der Methode von Gooch und Kreider[1]) in Chilisalpeterproben Perchlorat nach. Quantitativ wurde das Perchlorat bestimmt durch Bestimmung des Chlors nach Volhard im ungeglühten Salpeter und in einer zweiten Probe nach dem Glühen bei Dunkelrothglühhitze. Verfasser fand auf diese Weise in neun Chilisalpeterproben 0 bis 6,79 Proc. Perchlorat (berechnet auf Kaliumperchlorat, als welches die Ueberchlorsäure wahrscheinlich im Chilisalpeter vorhanden ist). Den Schlufs der Arbeit bilden Vegetationsversuche über die Giftigkeit des Perchlorats für Pflanzen.

Alfred E. Tutton. The bearing of the results of the investigations of the simple and double sulphates containing potassium, rubidium and caesium on the nature of the structual unit[2]). — Zunächst werden die Ansichten und Erklärungen Barlow's über homogene Structur angeführt, sowie die gegenwärtigen Ansichten über die Structureinheit der Krystalle, und

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 7, 13. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 507—525.

namentlich über die Verschiedenheit der Structureinheit bei den verschiedenen Krystallen polymorpher Substanzen im Allgemeinen erörtert. Verfasser giebt dann noch besonders den Inhalt der Arbeiten von Rücker[1]), Brillouin[2]), Fock[3]) und Muthmann[4]) über die Structureinheit der Krystalle an und kommt auf Grund der eigenen Untersuchungen zu folgenden Resultaten: 1. Das Ausbleiben jeglicher Contraction bei der Bildung der Doppelsulfate durch Eintritt des Alkalisulfates gegenüber der sehr starken Contraction bei der Bildung der Alkalisulfate aus den Molekülen, ferner die Thatsache, dafs die Doppelsalze nur in der festen (Krystall-) Form bekannt und viele Glieder der Reihe sehr unbeständig sind, machen es sehr unwahrscheinlich, dafs eine chemische Bindung zwischen den Molekularbestandtheilen der Doppelsalze stattfindet und weisen darauf hin, dafs nur eine Aggregation der Componenten in Uebereinstimmung mit solch einem besonderen Typus von homogener Structur vorhanden ist, der verursacht, dafs die Componenten immer in demselben Verhältnifs vorhanden sind, nämlich in dem, in welchem sie sich im Gleichgewichtszustande befinden. 2. Für die Entstehung der Krystalle ist es nicht nothwendig, irgend welche anderen Structureinheiten anzunehmen, als die chemischen Moleküle der betreffenden chemischen Verbindung, oder der constituirenden Verbindungen bei den Doppelsalzen oder den Salzen, welche Krystallwasser enthalten. 3. Brown'sche Bewegungen, Capillarität, Convectionsströmungen und andere Kräfte führen den Gleichgewichtszustand herbei, der für das Zustandekommen einer homogenen Structur nothwendig ist, während die Molekularkräfte nur die allgemeine Cohäsion aufrecht erhalten. 4. Das chemische Molekül braucht als Structureinheit nicht dieselbe Symmetrie zu haben, wie der Krystall, sondern kann in Uebereinstimmung mit Barlow's Verallgemeinerungen über die homogene Theilung des Raumes und den von Fock aus der Theorie der festen Lösungen gezogenen Schlüssen eine höhere, gleiche oder niedrigere Symmetrie besitzen, als der Krystall. 5. Diese Schlüsse stimmen vollständig überein mit den beobachteten Entfernungsverhältnissen der Mittelpunkte der Structureinheiten (topischen Axen) der beiden Reihen von Salzen und den Refractionserscheinungen. 6. Die Thatsache, dafs das Mittel der Refraction längs der Axen des optischen Ellipsoids bei zweiaxigen Krystallen bei jedem der ein-

---

[1]) Chem. Soc. J. **53**, 222. — [2]) Ann. chim. phys. 1895, 540. — [3]) Ber. **28**, 2734, und Zeitschr. Kryst. **25**, 563. — [4]) Zeitschr. Kryst. **22**, 497.

fachen Alkalisulfate identisch ist, mit dem nach Gladstone bestimmten Refractionswerth der Lösung des betreffenden Sulfates, steht in vollkommener Uebereinstimmung mit der Vermuthung, dafs die mittlere Refraction des Krystalles dem chemischen Molekül, dagegen die Unterschiede der Refraction in den verschiedenen bestimmten Richtungen der homogenen Structur zuzuschreiben ist. 7. Je heterogener die Constitution einer krystallisirten Substanz ist, desto niedriger ist im Allgemeinen der Grad der Symmetrie; so zeigen die einfachen Alkalisulfate in Uebereinstimmung mit der Constitution $\left(R{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}{-}O{-}R\right)$ rhombische Symmetrie, dagegen die Doppelsulfate mit 6 Mol. Wasser ebenfalls in Uebereinstimmung der Constitution nur monokline Symmetrie. 8. Aus der Natur der vorherrschenden Krystallflächen und der Spaltflächen ergiebt sich, dafs der Typus der homogenen Structur der einfachen Alkalisulfate das rechtwinklige pinakoidale rhombische Prisma ist und der Typus der Doppelsulfate, das primäre monokline Prisma, wahrscheinlich Typus 64a von Barlow ist. 9. Die Rotation des optischen Ellipsoids der Doppelsulfate bei einer Aenderung des Atomgewichtes des Alkalimetalles entspricht vollkommen der Annahme über die einfache Constitution der Doppelsulfate und der Ansicht von Barlow, dafs die Orientirung des optischen Ellipsoids bedingt ist durch die Anordnung des Moleküls.

S. Tanatar. Ueber die Bildungsweise der Soda in der Natur [1]). — Da in den Natronseen neben Soda immer Natriumsulfat und Chlornatrium vorkommen, so hat man schon lange vermuthet, dafs diese Salze an der Bildung der Soda theilnehmen, und zwar hat man angenommen und zu beweisen gesucht, dafs die Bildung erfolge bei Einwirkung von Natriumsulfat auf Calciumcarbonat. Bei den zu diesem Beweise ausgeführten Versuchen ist aber stets der Gyps, welcher sich bei obiger Reaction bildet, durch Alkohol ausgefällt und entsprechen die Versuche demnach nicht den natürlichen Verhältnissen. Verfasser suchte bei seinen auf diese Bildung bezüglichen Versuchen den Alkohol zu vermeiden. Da bei den bisherigen Versuchen die Natriumsulfatlösungen zu schwach genommen wurden und in Folge dessen der Gyps in Lösung blieb, so verwendete Verfasser stärkere Natriumsulfatlösungen, suspendirte darin reines gefälltes Calciumcarbonat,

---

[1]) Ber. 29, 1034—1038.

leitete Kohlensäure bis zur Sättigung in die Flüssigkeit und liefs dann die Reaction in verkorkten Kolben zwei bis drei Tage lang unter öfterem Umrühren und Einleiten von Kohlensäure sich vollziehen, damit sich der gebildete Gyps in dieser Zeit abscheiden konnte. Dann wurde filtrirt und nach dem Kochen und vollständigen Absetzen des Calciumcarbonats die überschüssige Soda titrirt, die natürlich nur dann im Filtrate gefunden werden konnte, wenn sich Gyps abgeschieden hatte. Es läfst sich aber auch dann, wenn sich kein Gyps abgeschieden hat, nachweisen ob in der Lösung Gyps und Natriumbicarbonat vorhanden war. Da nämlich Gyps in kohlensäurehaltigem Wasser viel löslicher ist als Calciumcarbonat und die Löslichkeit des letzteren in solchem Wasser bekannt ist, so kann man aus der Menge des Calciumcarbonates, das beim Kochen des Filtrates sich abscheidet, erkennen, ob die Lösung Gyps enthielt, der sich beim Kochen wieder in Calciumcarbonat umsetzte. Verfasser fand, dafs sich unter seinen Arbeitsverhältnissen 0,7 g Calciumcarbonat (welche 14 ccm Normalsäure entsprechen) in dem kohlensäurehaltigen Wasser löste, dafs aber die Löslichkeit viel geringer ist, wenn das Wasser Natriumbicarbonat enthält. Die alsdann gelöst bleibenden Mengen Calciumcarbonat entsprechen nur 5 bis höchstens 10 ccm Normalsäure je nach der Menge des vorhandenen Natriumbicarbonates, dagegen wird nur eine sehr geringe Menge Calciumcarbonat auch beim Kochen durch Natriumsulfat und auch Chlorid in Lösung gehalten. Die Menge desselben entsprach bei den angewendeten Natriumsulfatmengen nur 0,2 bis 1,1 ccm Normalsäure. Ferner wird anscheinend die Löslichkeit des Gypses durch die Gegenwart von Calciumbicarbonat herabgedrückt, nicht dagegen durch die Gegenwart von Kohlensäure und Natriumsulfat. Bei drei Versuchen, bei denen 10 und 20 g Calciumcarbonat und 20 g Natriumsulfat auf 10 g Wasser angewendet wurden und die Einwirkung 20 bis 96 Stunden dauerte, hatte sich Gyps abgeschieden und hatten sich 2,688 bis 2,872 g Natriumbicarbonat gebildet. Aber auch in den Versuchen, wo sich kein Gyps abgeschieden hatte, ergab sich nach obiger Bestimmungsart, dafs in der Lösung beträchtliche Mengen Gyps und Natriumbicarbonat vorhanden waren. Diese Versuche beweisen, dafs Soda in der Natur beim Zusammentreffen von Kohlensäure, Kalk und Natriumsulfat entstehen kann und die Zersetzung der gebildeten Soda durch die entgegengesetzte Reaction dadurch verhindert werden kann, dafs Gyps aus der Lösung auskrystallisirt, Soda aber rasch ausgewaschen wird oder auf die Oberfläche des Bodens efflorescirt.

E. W. Hilgard. The Geologic Efficacy of alkali carbonate solution [1]). — Verfasser will in der Arbeit, die in Gemeinschaft mit A. H. Weber und M. E. Jaffa ausgeführt ist, die Ursache der gleichzeitigen Anwesenheit von Alkalichloriden und Sulfaten in Wässern neben den Carbonaten von Calcium und Magnesium ergründen. Die Anregung zur Arbeit ging aus von der Beobachtung, dafs man bei der Wasseranalyse häufig Gypskrystalle in Abdampfrückständen von stark alkalischer Reaction (auch Lackmus) findet. Alexander Müller fand schon 1859, dafs, wenn man Kohlensäure in eine neutrale Alkalisalzlösung leitet, in welcher Calciumcarbonat suspendirt ist, sich so viel Alkalicarbonat bildete, dafs die Reaction alkalisch wurde. Verfasser verfolgte diese Reaction quantitativ bei Lösungen von $^1/_4$ bis 8 g Kalium- und Natriumsulfat in 1 Liter. Das verwendete Calciumcarbonat wurde durch Fällung mit Ammoncarbonat in der Kälte hergestellt. Es wurde ein Ueberschufs von Calciumcarbonat (5 bis 8 g) angewendet. Bei starkem Kohlensäurestrome ist die Reaction gewöhnlich in 40 Minuten beendet. Der Niederschlag zeigt dann reichliche Gypsmengen, während die Reaction der Flüssigkeit alkalisch ist. Wendet man statt der Alkalisulfate Chloride an, so enthält die Lösung neben Chlorcalcium Alkalibicarbonate. Wenn man die so erhaltenen filtrirten Lösungen kocht, so wird nie die Rückbildung von Erdalkalicarbonat und Alkalisulfat wieder so vollständig eintreten, dafs die alkalische Reaction vollständig aufgehoben wird. Beim freiwilligen Verdampfen an der Luft findet diese Rückbildung noch viel weniger statt. Verfasser giebt in einer Curventafel eine Uebersicht über die bei den verschiedenen Versuchsmengen von Alkalisulfat gebildeten Alkalicarbonatmengen, die anfangs bis zu einem Gehalt von $1^1/_2$ g Alkalisulfat bei Natron und Kali so gut wie gleich sind, während bei stärkerer Concentration die Umwandlung bei Kaliumsulfat stärker ist. Bei 1 g Natriumsulfat wird ferner die ganze Menge, bei 8 g nur noch ungefähr ein Viertel in Carbonat verwandelt. Aehnlich verhält sich das Kaliumsulfat. Verfasser bespricht dann die Wichtigkeit dieser Reaction für die Erklärung vieler geologischer Umbildungen. Er erklärt durch diese Reaction die Bildung von Trona, Urao und Kara in den trocknen Regionen und das gleichzeitige Vorkommen von Alkalicarbonaten und Sulfaten und Chloriden dortselbst auf einem engen Raume. Weiterhin werden die wahrscheinlich auf dieser Reaction beruhenden chemischen Umbildungen und

[1]) Sill. Americ. J. [4] 2, 100—107.

Ablagerungen in den geologischen Formationen, sowie die physikalischen Wirkungen der Alkalicarbonatlösungen auf die Erdschichten besprochen.

W. Graff. Abscheidung des Natronhydrats aus einer Lösung von Kali- und Natronhydrat als Kaliumnatriumcarbonat. D. R.-P. Nr. 88003[1]). — Zu der das Kali- und Natronhydrat enthaltenden Lösung fügt man so viel einer concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat zu, dafs das vorhandene Natronhydrat das Doppelsalz $KNaCO_3$ bilden kann, das sich beim Eindampfen und Abkühlen abscheidet. Bei der Verarbeitung von Schlempekohle oder Rübenasche wird der wässrige Auszug zuerst mit Kalk ätzend gemacht, dann zur Abscheidung des Kaliumsulfates und des Chlorkaliums bis auf 50° Bé. eingedampft und hierauf in der angegebenen Weise vom Natronhydrat befreit.

M. W. Beijlikgy. Darstellung von Natrium- und Kaliumdichromat. E. P. Nr. 9558 vom 14. Mai 1895[2]). — Durch Rösten von Chromerz, Kalk und einem sauerstoffhaltigen Natrium- oder Kaliumsalz wird ein Doppelchromat von Kalk und Alkali erhalten. Die durch Auslaugen des Röstgutes gewonnene Lösung wird durch ein mit einer unlöslichen Fettsäure gesättigtes Asbestfilter gesendet, wodurch das Calcium des Doppelchromates als fettsaures Salz zurückgehalten wird, während die abfliefsende Lösung das *Dichromat des Alkalis* enthält. Die gebildete Kalkseife kann durch Aufgiefsen von Salzsäure zerlegt und so das Filter wieder verwendbar gemacht werden. Die abfliefsende Chlorcalciumlauge kann mit Schwefelsäure behandelt werden, um Gyps und Salzsäure zu gewinnen. Man kann den Kalk aus dem Doppelchromat indefs auch auf irgend eine andere Weise entfernen.

R. Lorenz[3]) gab eine einfache und bequeme Methode zur Darstellung von Alkalipermanganaten und -pyrochromaten auf elektrischem Wege an. Bei der Elektrolyse von Alkalihydratlösung unter Benutzung von Mangan oder gewöhnlichem Ferromangan bezw. Ferrochrom als Anodenmaterial mittelst eines Stromes von 1,5 bis 2 Volt erhält man direct Alkalipermanganatbezw. -pyrochromatlösungen, ohne dafs Eisen aus den Ferrometallen mit in Lösung geht. Dasselbe bleibt vielmehr als Oxyd an den Anoden zurück. Als Kathoden eignen sich besonders poröse Kupferoxydplatten.

Albert Colton. Action du gaz chlorhydrique sur les sulfates

---

[1]) Ber. 29; Ref. 734. — [2]) Ber. 29; Ref. 928. — [3]) Zeitschr. anorgan. Chem. 12, 391—397.

alcalins [1]. — Da die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz bekanntlich in zwei Phasen vor sich geht, so kann man annehmen, dafs auch die Einwirkung von Salzsäuregas auf Natriumsulfat, wenn sie überhaupt stattfindet, in mehreren Phasen vor sich geht, von denen die folgenden am wahrscheinlichsten erscheinen: 1. Da bei Na_2SO_4 die beiden Natriumatome nicht verschieden sind, so kann man annehmen, dafs sie beide gleichzeitig von Salzsäure angegriffen werden: $Na_2SO_4 + 2HCl = H_2SO_4 + 2NaCl$ .... + 17,2 Cal. 2. Wenn die so entstehende Schwefelsäure einen grofsen Ueberschufs von Sulfat findet, wird sie sich unter Wärmeentwicklung mit diesem Salze verbinden, entsprechend der Formel: $2Na_2SO_4 + 2HCl = 2NaHSO_4 + 2NaCl$ .... + 33,4 Cal. 3. Wenn das ganze Sulfat in Disulfat verwandelt ist, so kann folgende Einwirkung erfolgen: $NaHSO_4 + HCl = H_2SO_4 + NaCl$ ..... + 10,1 Cal. 4. Bei dieser letzten Reaction kann die gebildete Schwefelsäure mit $NaHSO_4$ eines der von v. Marignac beschriebenen Salze bilden, wodurch ein vierter Gleichgewichtszustand möglich ist. Welches auch die Deutung sein mag, die Versuche haben dem Verfasser gezeigt: 1. Dafs Na_2SO_4 in der Kälte durch trocknes HCl angegriffen wird. 2. Dafs in der That mehrere Spannungsreihen des Salzsäuregases existiren, die möglicher Weise der einen der obigen Annahmen, aber auch bisher noch unbekannten Verbindungen entsprechen können. Bei Versuchen, bei denen in gebogenen Röhren, deren offenes Ende in Quecksilber eintauchte, und bei denen verschiedene Mengen Salzsäuregas auf einen Ueberschufs von Natriumsulfat entsprechend der obigen Gleichung 2 einwirkten, zeigte es sich, dafs die Spannung des Salzsäuregases unabhängig ist von der Masse desselben. Dies ist eine der Eigenschaften der heterogenen Dissociation. Der Gleichgewichtszustand tritt jedoch nur sehr langsam ein; eine weitere Schwierigkeit der Frage liegt darin, dafs beim schnellen Erhöhen der Temperatur der Röhren die Spannung das Spannungsmaximum bei der höchsten Temperatur weit überschreitet und erst nach und nach in den Gleichgewichtszustand zurückkehrt. Wenn das entsprechend der obigen Gleichung 1 freigemachte Molekül Schwefelsäure mit einem Ueberschufs von Kochsalz zusammentrifft, so tritt auch bei der Einwirkung verschiedener Mengen von Salzsäuregas bei niederer Temperatur (8°) dasselbe Gleichgewichtsstadium ein, das aber in Folge einer secundären Reaction unsicher wird, wenn man die Temperatur erhöht.

---

[1]) Compt. rend. **123**, 1285—1288.

Aufserdem giebt es noch einen dritten Gleichgewichtszustand. Jedenfalls glaubt Verfasser, dafs die Einwirkung von Salzsäure auf Natriumsulfat eine Aufeinanderfolge oder besser eine Uebereinanderlagerung der Erscheinungen heterogener Dissociation ist.

D. A. Peniakoff. Darstellung von Aetzalkalien. D. R.-P. Nr. 89119[1]). — Klare Aluminatlaugen werden in bekannter Weise in Rührbottichen bearbeitet, bis der weitaus gröfste Theil (bis 80 Proc.) der Thonerde ausfällt. Die dabei erhaltene klare Lauge, die die Gesammtmenge des Alkalis, aber nur den fünften Theil der ursprünglich vorhandenen Thonerde enthält, wird abgehebert und mit einer der in Lösung zurückgebliebenen Thonerde äquivalenten Menge Erdalkali versetzt. Auf diese Weise wird das ganze Aetzalkali unter Anwendung von nur $^1/_5$ der früher angewendeten Erdalkalimenge gewonnen. Die Aetzalkalilösung wird von dem geringen Niederschlage von Erdalkalialuminat abgehebert und in gewöhnlicher Weise auf Aetzalkali eingedampft und geschmolzen. Der Niederschlag von Erdalkalialuminat wird mit einer Säure behandelt, um das Erdalkali oder die Thonerde in Lösung zu bringen und so von einander zu trennen.

S. H. und H. Hawkins und Donnithorne Gun Patents und Ammunition Co. Lim. Neuer rauchloser Explosivstoff. E. P. Nr. 6271 vom 26. Mai 1895[2]). — Der Sprengstoff besteht aus Kaliumchlorat, Zucker, Holzmehl oder Lampenrufs und 1 bis 4 Thln. Kaliumdichromat. Zu Sprengzwecken wird das Holzmehl oder der Lampenrufs durch eine gröfsere Menge Kaliumchlorat ersetzt.

H. T. Vulté in Rochelle. Gewinnung von Kaliverbindungen aus Wollschweifs. Am. P. Nr. 559826 vom 2. Mai 1896[3]). — Wollschweifs wird in heifsem, hochsiedendem Petroleumöl in Lösung gehalten, bis die Kaliverbindungen und die vorhandenen Eiweifsstoffe sich niederschlagen; die abgesetzte Masse wird verascht und ausgelaugt.

Hugo Erdmann und Paul Köthner. Ueber Rubidiumdioxyd[4]). — I. *Darstellung des Rubidiummetalls.* — Verfasser geben zunächst eine Uebersicht über die bisher zur Darstellung des metallischen Rubidiums vorgeschlagenen Verfahren (Elektrolysiren des Chlorids oder Cyanids, Destillation des Carbonates oder eines Gemisches von Carbonat und Calciumcarbonat mit Kohle, Erhitzen des Hydroxydes mit Aluminium oder des Carbonates mit Magnesiumpulver) und erörtern deren Brauchbarkeit, Ausbeuten,

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 671. — [2]) Ber. **29**; Ref. 826. — [3]) Chemikerzeit. **20**, 420. — [4]) Ann. Chem. **294**, 55—71.

Gefahren etc. Bei dem letzten Verfahren von Winkler, dessen Ausbeute gut ist, sind Explosionen von Kohlenoxydrubidium beobachtet worden, die jedoch vermieden würden, wenn man statt des Carbonates das Hydroxyd nimmt. Die Reaction verläuft quantitativ nach der Formel $2\,RbOH + 2\,Mg = 2\,Rb + 2\,MgO + H_2$. Verfasser verfahren daher zur Darstellung des Rubidiums wie folgt: In ein gereinigtes, nahtloses oder patentgeschweifstes Eisenrohr von ca. 1 m Länge, 15 mm lichtem Durchmesser und 3 mm Wandstärke, das 15 cm von dem einen Ende im stumpfen Winkel (etwa 125°) umgebogen ist, führt man durch den längeren Schenkel bis zum Knie einen lockeren Pfropfen von sauberen, langen, feinen Stahlspänen ein und glüht das so vorbereitete Rohr im Wasserstoffstrome aus. Dann stöfst man 20 g frisch geschmolzenes, wasserfreies Aetzrubidium unter Zusatz von 10 g feinen Magnesiumfeilspänen (die vorher im trocknen Wasserstoffstrome ausgeglüht sind) in einer trocknen, mäfsig warmen Reibschale rasch zu grobem Pulver und schüttet die innige Mischung so schnell als möglich in das Eisenrohr. Der Pfropfen aus Stahlspänen verhindert das Durchfallen der Masse. Das Rohr wird in einen kleinen Verbrennungsofen gelegt, mit arsenfreiem, durch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknetem Wasserstoff gefüllt und dann das nach unten gebogene Ende in ein Porcellangefäfs mit flüssigem Paraffin (Paraffinum liquidum d. Pharmakopoe) getaucht. Unter einem langsamen Gasstrom beginnt man nun sehr vorsichtig mit den kleinsten Flammen vom geschlossenen Rohrende ab langsam zu erhitzen. Sobald die Reaction beginnt, kommen die Blasen häufiger; dann stellt man den Gasstrom ab und erhitzt nicht eher weiter, als bis der Wasserstoff aus dem Aetzrubidium aufgehört hat, sich zu entwickeln; die aufsteigenden Blasen geben den Mafsstab für das weitere Erhitzen. Ist die Reaction beendigt, so erhitzt man, indem man das Rohr etwas nach vorn neigt, allmählich zur Rothgluth und sorgt dafür, dafs auch das Knie stark erhitzt ist. Etwa eine halbe Stunde nach beendeter Reaction destillirt dann das Rubidium über und fällt in Kugeln in das Paraffin. Da das Rubidium schon bei 38,5° schmilzt, kommt es flüssig wie Quecksilber aus dem Rohre und die einzelnen Kugeln vereinigen sich leicht zu einem gröfseren, nach dem Erkalten wachsweichen, glänzenden Metallkuchen. Die Ausbeute beträgt 14 g statt 16,6 g, da kleine Reste bei dem hohen Siedepunkte des Metalls in dem Eisenrohre zurückbleiben. Verfasser betonen nochmals, dafs die Reaction nur dann gefahrlos und glatt verläuft, wenn man die angegebenen Vorsichtsmafs-

regeln innehält. Spuren von Feuchtigkeit oder geringe Undichtheiten des Apparates können Explosionen veranlassen, auch darf mit dem Erhitzen des Rohres nicht zu schnell vorgeschritten werden. Das Rubidium wird zweckmäfsig unter Paraffinöl aufbewahrt, in dem es sich gut hält. Vor der Verwendung wäscht man es mit absolutem Aether; es zeigt dann immer eine blanke, silberglänzende Oberfläche. Verfasser verwandten zur Darstellung des Aetzrubidiums Rubidiumeisenalaun, der sich spectroskopisch bis auf eine eventl. vorhandene kleine Menge Cäsium als rein erwies. Da das Cäsiumoxyd aber nicht durch Magnesiummetall reducirt wird, so kann das von den Verfassern erhaltene Rubidium als absolut rein bezeichnet werden und ist ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung reiner Rubidiumsalze. Das spec. Gewicht des Metalls wurde bestimmt durch Wägen desselben in zwei verschiedenen indifferenten Flüssigkeiten vom spec. Gewicht s_1 und s_2. Sind alsdann die erhaltenen Gewichte des Metallstückes in den Flüssigkeiten a und b, so ergiebt sich das spec. Gewicht des Rubidiums s_x aus der Beziehung

$$s_x = \frac{a(s_1 - s_2)}{b - a} + s_1 \text{ oder } s_x = \frac{b s_1 - a s_2}{b - a}.$$

Als indifferente Flüssigkeit verwendeten Verfasser Paraffinum liquidum und Petroläther; die angewendete Rubidiummenge betrug etwa 2 g. Zur Befestigung des Metalls an der Wage diente ein Frauenhaar. Verfasser fanden so für das aus dem Schmelzflufs erstarrte, nicht geprefste Rubidiummetall das spec. Gewicht 1,5220 bei 15°. Bunsen fand 1,52. Der Schmelzpunkt beträgt, wie bereits oben angegeben wurde, 38,5°. — II. *Rubidiumdioxyd*, RbO_2 = 117,1. — Bei den Untersuchungen über die Bildung des Rubidiumdioxyds wurden alle Wägungen des Metalls in reinem, trocknem Stickstoffgase, das bei Zimmertemperatur gegen Rubidium indifferent ist, ausgeführt. Als Material für die Aufnahme des Metalls bei der Oxydation erwies sich Aluminium hervorragend geeignet, während Glas, Porcellan, Platin, Silber, Chlorrubidium mehr oder minder stark angegriffen werden. Zur Darstellung des Oxyds wurde das Metall in ein gestanztes Aluminiumnäpfchen am Boden einer 10 bis 12 cm hohen, mit Wasserstoff gefüllten Flasche mit einem zur Einführung des Metalls geeigneten Aufsatz im Wasserstoffstrome eingeführt und geschmolzen. Darauf wurde der Apparat mit Stickstoff gefüllt, die Flasche abgelöst und gewogen. Zur Oxydation wurde durch ein bis in den oberen Theil der Flasche reichendes Rohr Sauerstoff eingeleitet.

Wenn der Stickstoff verdrängt war, wurde das Einleitungsrohr dem Metalle genähert und das offene Ableitungsrohr des Gases an der Flasche geschlossen, wodurch der Sauerstoff unter vollem Druck auf das Rubidium einwirken konnte. Schon bei gewöhnlicher Temperatur nimmt das Metall unter sofortigem Schmelzen reichlich Sauerstoff auf — bei sehr energischem Strome entzündet es sich sogar, was zu vermeiden ist. — Das geschmolzene Metall hat anfangs eine goldgelbe Farbe, wird dann aber bald ganz schwarz und thürmt sich unter Volumenvermehrung auf. Da alsdann die Sauerstoffaufnahme aufhört, erwärmt man das Fläschchen unter besonderen Vorsichtsmafsregeln in geschmolzenem Kaliumdichromat. Sobald das Rubidium die höhere Temperatur (ca. 500°) angenommen hat, nimmt es wieder stürmisch Sauerstoff auf, die Masse erglüht im violetten Licht, das Volumen vermindert sich wieder und es resultirt eine dicke, schwarze Flüssigkeit. Wird kein Sauerstoff mehr absorbirt, so füllt man den Apparat nach Entfernen des Bades wieder mit Stickstoff, läfst erkalten und wägt. Beim Erkalten erstarrt das dunkle Oxyd zu einer krystallinischen Masse. Gefunden wurde in derselben nach der Gewichtszunahme 72,81, 72,52 und 72,36 Proc. Rubidium, während der Formel RbO_2 72,73 Proc. entsprechen. Das Rubidiumdioxyd krystallisirt in dunkelbraunen Platten, die sich in der Hitze dunkler färben und leicht zu einem schwarzen Oel schmelzen, ohne sich in chemischer Hinsicht zu verändern; es ist mithin eine sehr feste chemische Verbindung. Verfasser konnten überhaupt keine Anzeichen für die Existenz eines anderen Oxydes, etwa Rb_2O oder RbO, wahrnehmen. Es liefert mithin das Rubidium nur ein einziges, beständiges Oxyd, RbO_2. Verfasser sprechen dann noch Zweifel aus über die Existenz mehrerer in den Lehrbüchern angegebener Oxyde der Alkalimetalle, wie K_4O, Na_4O u. s. w. Das Rubidiumdioxyd zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an und zersetzt sich unter Gasentwicklung. Beim Eintragen in Wasser löst es sich unter Zischen und heftiger Sauerstoffentwicklung und unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zu Rubidiumhydroxyd. Bei der Einwirkung von Wasserstoffgas auf Rubidiumdioxyd bei gelinder Wärme zersetzt sich das letztere unter Freiwerden von Sauerstoff nach der Formel $2RbO_2 + 2H_2 = 2RbOH + H_2O + O$. Dagegen setzt sich nach Gay-Lussac und Thenard[1]) und Michaelis[2]) das gelbe

[1]) Recherches physico-chimiques I, 143. — [2]) Lehrb. d. anorgan. Chem., 5. Aufl., 3, 86.

Kaliumoxyd (KO_2) angeblich bei gelinder Wärme mit Wasserstoffgas zu Aetzkali und Wasser um, wofür Michaelis die Formel $2KO_2 + 3H_2 = 2KOH + 2H_2O$ gebraucht. Verfasser führten die Zersetzung des Rubidiumdioxyds in demselben Apparat aus, in dem sie, wie oben beschrieben, das Metall oxydirten. Die auffallende Bildung von Sauerstoffgas beim Zersetzen des Dioxyds mit Wasserstoff führen Verfasser auf eine mögliche intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurück.

Hugo Erdmann und Paul Köthner. Ueber einige Doppelsalze des Rubidiums[1]. — Die Versuche der Verfasser wurden angestellt, um zu einer analytisch brauchbaren quantitativen Scheidungsmethode des Kaliums vom Rubidium zu gelangen; sie gelangten jedoch zu keinem Resultate. Doch beanspruchen die dargestellten Verbindungen insofern ein Interesse, als sie ein überraschendes Licht auf die Stellung des Ammoniums zu den Alkalimetallen werfen. Die Schmelzpunkte des Rubidiums, Kaliums und Ammoniumeisenalauns ermittelten Verfasser in Capillaren an ein und demselben Thermometer, wie folgt:

Rubidiumeisenalaun	53°
Ammoniumeisenalaun	43—44°
Kaliumeisenalaun	33°

Das Rubidium steht also in dieser Hinsicht dem Ammonium näher als dem Kalium, wie auch der obige Rubidiumalaun dem Ammoniumalaun in der Beständigkeit gleich ist, während der Kalialaun sehr unbeständig ist. Verfasser stellten einige Rubidiumdoppelsalze dar, welche charakteristischen Ammoniumsalzen analog sind. — *Phosphorsaures Rubidiummagnesium*, $RbMgPO_4 + 6H_2O$, wurde erhalten, indem man 10 g Chlormagnesium in 30 ccm Wasser löste und warm zu einer Mischung von 10 g Chlorrubidium in 30 ccm Wasser und 30 g Dinatriumphosphat in 50 ccm Wasser gab. Es fiel sofort ein zunächst voluminöser, amorpher Niederschlag aus, der sich alsbald in ein schweres Pulver von flachen Krystallen von der Form eines gleichseitigen Trapezes verwandelte. Eine Probe desselben, die sofort nach dem Ausfällen im siedenden Wasserbade erhitzt worden war, wurde dickflüssig und schied nach dem Erkalten grofse, sehr regelmäfsig ausgebildete Krystalle des obigen Doppelsalzes aus und wurde wieder dünnflüssig. Das Doppelsalz ist leicht löslich in warmer, verdünnter Salzsäure. Fällt man diese Lösung mit Barytwasser und befreit das Filtrat durch Schwefelsäure vom Baryt, so er-

[1] Ann. Chem. 294, 71—79.

hält man beim Eindampfen *Rubidiumsulfat*, jedoch nur etwa $^1/_3$ der berechneten Menge, denn der Rest geht wieder in den unlöslichen Phosphatniederschlag in Folge Bildung schwer löslicher Doppelsalze über. Dagegen wird das Rubidiummagnesiumphosphat leicht und vollständig zersetzt, wenn man es mit einer Lösung von Silbernitrat digerirt. Während das Kaliummagnesiumphosphat sich mit Wasser sehr leicht zersetzt, ist das Rubidiumsalz selbst beim Kochen sehr beständig. — *Saures Rubidiummagnesiumcarbonat*, $HRbMg(CO_3)_2 + 4H_2O$, wurde erhalten, indem man 10 ccm einer in der Kälte mit Kohlensäure gesättigten Lösung von 23 g Rubidiumcarbonat in 50 ccm Wasser mit 15 ccm einer dünnen Paste von neutralem Magnesiumcarbonat ($MgCO_3 + 3H_2O$) auf dem Wasserbade unter Einleiten eines Kohlensäurestromes fünf Minuten auf 60° erwärmte. Nach dem Abfiltriren schieden sich aus dem Filtrat beim Abkühlen sofort kleine Rhomben aus, die sich nach einigen Tagen um das dreifache vergröſserten; sie sind derb und durchsichtig und zeigen unter dem Mikroskop eigenthümlich rundliche Flächen, alle Ecken sind abgestumpft. Diese Krystalle zeigen groſse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalzen. Während aber das Kaliumsalz sehr luftbeständig ist, verwittert das Ammoniumsalz ebenso wie das Rubidiumsalz sehr schnell an der Luft. — *Bleitetrachloridchlorrubidium*, Rb_2PbCl_6, wurde nach der Vorschrift von Friedrich[1]) für das Ammoniumsalz erhalten, indem 15 g Chlorblei in 275 ccm rauchende Salzsäure eingetragen wurden und in die Flüssigkeit unter Abkühlen unter 10° so lange Chlorgas eingeleitet wurde, bis das Chlorblei in Lösung gegangen war. Zu dieser Lösung wurden 13,0 g Chlorrubidium in 10 proc. Lösung hinzugegeben. Es fällt alsdann sofort ein gelbes, fein krystallinisches Pulver obigen Salzes aus, von dem 30 g statt der theoretischen Menge 31,76 g erhalten wurden. Das Bleitetrachloridchlorrubidium ist dem Ammoniumdoppelsalz täuschend ähnlich, mit wässrigem Ammoniak gekocht, spaltet es sich in Bleisuperoxyd und Chlorrubidium. Durch Erhitzen wird es unter Verlust von Chlor in Rubidiumbleichlorür übergeführt. Beim Uebergieſsen mit concentrirter Schwefelsäure fällt allmählich unter Salzsäureentwicklung ebenso wie beim Ammonsalz ein gelbes Oel nieder, welches schwerer als concentrirte Schwefelsäure ist und aus Bleitetrachlorid ($PbCl_4$) besteht. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dagegen bilden sich die Sulfate. Verfasser suchten

---

[1]) Monatsh. Chem. **14**, 505—520.

vergebens mit Hülfe des Bleitetrachloridchlorrubidiums eine Trennung des Rubidiums von Kalium herbeizuführen. Obwohl das Rubidium aus einer methylalkoholischen Lösung von Chlorrubidium nahezu vollständig als Bleidoppelsalz gefällt werden kann, und das Kalisalz sehr viel zersetzlicher ist, auch sonst noch ihr Verhalten gegen verschiedene Reagentien (Wasser, verdünnte Salzsäure, Ammoniak, Alkohol) recht verschieden ist, so läfst sich doch auf diese Weise eine quantitative Trennung von Rubidium und Kalium nicht mit genügender Genauigkeit durchführen, doch ist die Herstellung des Bleidoppelsalzes sehr zur Reinigung des Rubidiums von Kalium geeignet, wofür Verfasser ein von ihnen angewandtes Verfahren beschreiben, welches darin besteht, dafs man das Bleitetrachloridchlorrubidium durch Erhitzen in Rubidiumbleichlorür, Rb_2PbCl_4, überführt und die gepulverte Schmelze des letzteren wiederholt mit Wasser auskocht. Das Chlorrubidium ist unter anderem auch dem Chlorammonium darin ähnlich, dafs es verhältnifsmäfsig leicht flüchtig ist, so dafs es sich durch Erhitzen von Ammoniumchlorid nicht ohne wesentlichen Verlust trennen läfst.

H. Pratt. Doppelsalze von Cäsium, Rubidium, Natrium und Lithium mit Thallium [1]. — Eine Anzahl neuer Doppelsalze wurden dargestellt, indem die wässrige Lösung je einer Alkali-Halogenverbindung mit wechselnden Mengen des entsprechenden Thalliumsalzes gemischt, eingedampft und zur Krystallisation abgekühlt wurde. — Verfasser konnte folgende Verbindungen in krystallinischer Form gewinnen:

A. Chloride. 1. $Cs_3TlCl_6 . H_2O$. Farblose, haarähnliche Kryställchen. Aus 0,25 g $TlCl_3$ und 50 g $CsCl$. 2. Cs_2TlCl_5. Blafsgrün. Aus 5 bis 8 g $TlCl_3$ und 100 g $CsCl$ in ziemlich concentrirter Lösung. 3. $Cs_2TlCl_5 . H_2O$. Farblos. Aus 8 bis 15 g $TlCl_3$ und 100 g $CsCl$ in verdünnter Lösung. 4. $Cs_3Tl_2Cl_9$. Farblos. Schlanke, hexagonale Prismen mit Endpyramide. Durch Umkrystallisiren von 3; aufserdem aus 40 g $TlCl_3$ mit 0,5 bis 29 g $CsCl$. Werden 50 g auf 30 g angewandt, so entstehen hexagonale Blättchen. — Läfst sich unverändert umkrystallisiren. 5. $Rb_3TlCl_6 . H_2O$. Farblos. Dünne, rhombische Platten. Aus 1,5 bis 25 g $TlCl_3$ und 40 g $RbCl$. Sehr löslich in kaltem Wasser. Giebt beim Umkrystallisiren 6. 6. $Rb_2TlCl_5 . H_2O$. Durch Umkrystallisiren von 5. 7. $Na_3TlCl_6 . 12 H_2O$ und 8. $Li_3TlCl_6 . 8 H_2O$. Durchscheinend, farb-

[1] Ber. 29, 162; Ref. nach Sill. Am. J. 49, 397—404.

los, leicht verwitternd. Andere Doppelverbindungen scheinen nicht zu bestehen.

B. Bromide. 1. Gelblichroth. Aus 1 bis 15 g $Tl Br_3$ und 50 g $CsBr$. Unverändert umkrystallisirbar. 2. $CsTlBr_4$. Blafsgelb. Aus 40 g $TlBr_3$ und 2 bis 10 g $CsBr$. Giebt beim Umkrystallisiren 3. 3. $Cs_3Tl_2Br_9$. Durch Umkrystallisiren von 2. 4. $Rb_3TlBr_6 . H_2O$. Goldgelb. Tetragonal. Aus 1,5 bis 24 g $TlBr_3$ und 50 g $RbBr$ in sehr concentrirter Lösung. Giebt beim Umkrystallisiren 5. 5. $RbTlBr_4 . H_2O$. Blafsgelb. Durch Umkrystallisiren von 4. Aufserdem aus 40 g $TlBr_3$ mit 3 bis 24 g $RbBr$. Unverändert krystallisirbar.

C. Jodide. 1. $CsTlJ_4$. Rubinroth, glänzend, an der Luft matt. 2. $RbTlJ_4 . 2H_2O$. Rubinroth. Einige dieser Salze wurden optisch und krystallographisch untersucht.

Erdalkalimetalle.

R. Brauns. Ueber Nachbildung von Anhydrit [1]. — Es wird zunächst darauf hingewiesen, dafs die Behauptungen von Ochsenius, dafs der Salzgehalt des Meeres die Abscheidung von Calciumsulfat als Anhydrit veranlasse, noch der Bestätigung durch das Experiment bedürfe. Verfasser konnte mikroskopisch kleine Anhydritkryställchen neben solchen von Gyps und Chlornatrium bezw. Chlorkalium darstellen, indem er einen Tropfen Chlorkalium-, Chlornatriumlösung oder besser eines Gemisches von beiden mit einem Tropfen Chlorcalcium- und Magnesiumsulfatlösung vermischte. Die Form der Anhydritkryställchen ist dieselbe, wie bei dem Anhydrit, der sich bei der Fällung durch Schwefelsäure ausscheidet.

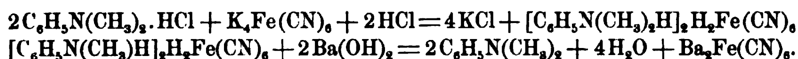
Victor H. Veley. Die Reactionsunfähigkeit alkalischer Erden gegen Chlorwasserstoffgas [2]. — Im Anschlufs an frühere Versuche über die Einwirkung verschiedener gasförmiger Säuren auf Aetzkalk [3] hat Verfasser — übereinstimmend mit einer älteren Beobachtung von Higgins — gefunden, dafs Kalk und ebenso Magnesia in wasserfreiem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur mit trocknem Chlorwasserstoffgas kaum reagiren. Bei 40° ist die Einwirkung noch ziemlich gering, bei 80° dagegen schon sehr erheblich. Die feine Vertheilung des Materials dürfte von grofsem Einflufs auf die Reaction sein. — Versuche mit Baryt ergaben auch bei Zimmertemperatur erhebliche Umsetzung, vermuthlich

[1] Zeitschr. Kryst. **26**, 656. — [2] Ber. **29**, 577—580. — [3] Chem. Soc. J. **66**, 821; **67**, 1.

in Folge unvollständiger Entwässerung der verwendeten Substanzprobe. Als Trockenmittel für das Salzsäuregas dienten der Reihe nach Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd und frisch geglühter Kalk.

Bemerkungen zum spectralanalytischen Nachweis von Calcium und Baryum. Die Empfindlichkeit hängt in erster Linie von Anordnung und Beschaffenheit der Apparate ab. Verfasser konnte mit einem Merz'schen geradsichtigen Spectroskop unter Benutzung eines einfachen Bunsenbrenners im Minimum 0,0026 mg CaO bezw. 0,0033 mg BaO je für sich allein nachweisen. Bei Gegenwart von viel Strontium betrug die Empfindlichkeit der Reactionen nur etwa den zehnten Theil. Es war somit nicht möglich, mittelst dieses Spectroskops zu wesentlich schärferen Resultaten zu gelangen, als oben angeführt.

P. H. Walker. Darstellung von Baryum- und Calciumferrocyanid mittelst organischer Basen [1]. — Genannte Ferrocyanide sind bei der üblichen Bereitung mit Ferrocyankalium nur *schwierig kalifrei* zu erhalten. Verfasser stellte daher aus Ferrocyankalium zunächst die Ferrocyanide organischer Basen her und unterwarf diese einer geeigneten Umsetzung. Von Basen wurden angewandt: Strychnin, Chinolin und Dimethylanilin. Letzteres ergab die besten Resultate. Verfasser giebt folgende Gleichungen:



$$2\,C_6H_5N(CH_3)_2.HCl + K_4Fe(CN)_6 + 2\,HCl = 4\,KCl + [C_6H_5N(CH_3)_2H]_2H_2Fe(CN)_6$$
$$[C_6H_5N(CH_3)H]_2H_2Fe(CN)_6 + 2\,Ba(OH)_2 = 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 4\,H_2O + Ba_2Fe(CN)_6.$$

S. P. L. Sörensen. Kritische Präparatenstudien. VI. Darstellung von reinen Strontianverbindungen [2]. — Die bisher angegebenen Methoden zur Reinigung der Strontiumsalze wurden einer eingehenden vergleichenden Prüfung unterworfen und weiterhin durch passende Auswahl der Operationen ein neues, wesentlich verbessertes und vereinfachtes Reinigungsverfahren ausgearbeitet. Besondere Schwierigkeiten bietet nur die *Trennung des Strontiums von Calcium und Baryum;* diese war daher in erster Linie Gegenstand der Untersuchung.

I. Prüfungsmethoden. Um den Kalk- bezw. Barytgehalt der sonst reinen Salze mit Sicherheit möglichst einfach und rasch annähernd zu bestimmen, bediente sich Verfasser je mehrerer qualitativer Proben von zunehmender Empfindlichkeit, welche in jedem Falle durch besondere Versuche festgestellt wurde.

„Kalkprobe a." Empfindlichkeit 0,25 Proc. CaO. Strontiumnitrat oder Chlorid, 0,5 g SrO entsprechend, wird in 10 ccm

---

[1]) Chemikerzeit. Rep. 20, 45; Ref. nach Chem. Trade-Journ. 1896, S. 18, 84. — [2]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 305—378.

Wasser gelöst und heifs mit 8 ccm warmer, verdünnter Schwefelsäure (5 ccm = 0,476 g H_2SO_4) gefällt, aufgekocht und nach halbstündigem Stehen filtrirt. Zum Filtrat werden 10 ccm Ammoniak (20 proc.) und nach erfolgter Abkühlung 5 ccm ammoniakalische Arsensäurelösung (5 proc.) zugesetzt; nach Reiben mit einem Glasspatel beginnt alsdann Bloxam's saures Salz ($CaNH_4AsO_4 . 7H_2O$) sich auszuscheiden. Mikroskopische Untersuchung des Niederschlages läfst bei Gegenwart von Kalk die charakteristischen Nadeln des genannten Salzes erkennen. Reine Strontianlösungen geben nur einen äufserst geringen Niederschlag mit regulären oder tetragonalen Formen. — Die angeführten Bedingungen sind genau einzuhalten, da die Bildung der Nadeln von der Menge der gelösten Ammoniaksalze beeinflufst wird. Die sonst übliche Fällung von Strontianlösungen durch Schwefelsäure und Prüfung des Filtrats mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak ist weniger gut, da sich hierbei auch etwas Strontiumoxalat abscheidet, welches dem Calciumoxalat im Aussehen gleicht.

„Kalkprobe b." Empfindlichkeit 0,05 Proc. CaO. Combination der Stromeyer-Rose'schen Trennung durch Aetheralkohol mit der vorbeschriebenen Methode. Strontiumnitrat, 0,5 g SrO entsprechend, wird in wenig Wasser gelöst, in einer Platinschale eingedampft, mit einem Achatpistill gepulvert und durch schwaches Erwärmen völlig entwässert. Das Pulver wird mehrmals mit 5 bis 6 ccm Aetheralkohol (1 : 1) angerieben, schliefslich mittelst Aetheralkohol (zusammen 25 bis 30 ccm) in ein Stöpselglas gespült und wiederholt geschüttelt. Nach einigen Stunden filtrirt man, dampft ab, löst den Rückstand in $^1/_2$ ccm verdünnter Salpetersäure (1 Proc.), giefst in ein Reagensglas, spült mit $^1/_2$ ccm Ammoniak (20 Proc.) nach, setzt 5 Tropfen Arsensäure zu und verfährt weiter, wie unter *a* angegeben.

„Kalkprobe c." Empfindlichkeit 0,01 Proc. CaO. Man verfährt wie bei *b* und prüft den beim Abdampfen des Aetheralkohols erhaltenen Rückstand nach Zusatz von Salzsäure spectroskopisch.

„Barytprobe a." Empfindlichkeit 0,5 Proc. BaO. Die neutrale Lösung von Strontiumnitrat oder Chlorid, 0,5 g SrO entsprechend, wird auf 200 ccm verdünnt, bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 ccm Essigsäure (50 Volumprocent) und 5 ccm Ammoniumacetat [50 ccm Essigsäure (50 Proc.) mit Ammoniak neutralisirt und auf 100 ccm gebracht] versetzt und schliefslich unter Schütteln nach und nach 10 ccm Ammoniumchromat (1 : 10) zugesetzt.

„Barytprobe b." Empfindlichkeit 0,05 Proc. BaO. Wird ausgeführt wie *a*, nur ohne Zusatz von Essigsäure. Man erhält

bei Gegenwart von Baryt entweder innerhalb 5 Minuten eine deutlich trübe Flüssigkeit oder beim Stehen bis zum nächsten Tage einen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen, Lösen in wenig Salpetersäure und 20 ccm Wasser, auf Zusatz von 1 ccm Ammoniumacetat nebst 2 ccm Ammoniumchromat, sofort eine deutlich trübe Flüssigkeit giebt. Zu beachten ist, dafs auch reine Strontiumsalze in verdünnter Lösung durch neutrales Chromat nach einiger Zeit gefällt werden. Es empfiehlt sich daher, zur Controle den erhaltenen Niederschlag im Spectralapparat zu untersuchen.

II. Präparative Reinigung der Strontiumverbindungen. Die vom Verfasser sehr ausführlich beschriebenen Versuche lieferten folgende Ergebnisse:

A. Trennung von Strontium und Calcium. 1. Ausfällung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Auswaschen des Niederschlages gestattet den gröfsten Theil des Kalkes (bis auf 0,1 Proc.) zu entfernen ohne wesentlichen Verlust an Strontian. Ersatz der Schwefelsäure durch Ammoniumsulfat (H. Rose)[1]), Ammoniumsulfat und Oxalat (Sidersky)[2]), oder Auswaschen des Niederschlages mit Natriumthiosulfat (Diehl)[3]) bieten keine Vortheile. 2. Durch Behandeln der Nitrate mit Alkohol (Stromeyer)[4]) oder Aetheralkohol (Rose)[5]) kann alles Calcium entfernt werden, wenn man die ganze Operation, einschliefslich Lösen und Abdampfen des Rückstandes, mehrfach wiederholt. Die Methode ist so nur für analytisches Arbeiten geeignet, läfst sich jedoch mit einigen Abweichungen präparativ anwenden. Zweckmäfsig dampft man die Salzlösung zum Krystallbrei ein, setzt der warmen Masse Alkohol zu, kühlt ab und wiederholt diese Behandlung noch ein- oder zweimal. Neben allem Kalk bleiben je ca. 5 Proc. des Strontians in Lösung. Amylalkohol (Browning)[6]) ist weniger geeignet als Aethylalkohol. 3. Fällt man die Lösung der Chloride durch Salzsäuregas oder concentrirte Salzsäure unter Zusatz von Aether, so bleibt fast alles Chlorcalcium in Lösung, doch gelingt die Trennung nicht vollständig.

B. Trennung von Strontium und Baryum. 1. Auf Grund des verschiedenen Verhaltens der Sulfate gegen Alkalicarbonate [Rose[7]), Barthe und Fallières[8])] ist keine vollkommene

---

[1]) Pogg. Ann. **110**, 296. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **22**, 10. — [3]) J. pr. Chem. **79**, 430. — [4]) Gilb. Ann. **43**, 231. — [5]) Pogg. Ann. **110**, 296. — [6]) Sill. Am. J. [3] **43**, 50 u. **44**, 462. — [7]) Pogg. Ann. **95**, 284. — [8]) Bull. soc. chim. **7**, 104.

Trennung erreichbar. Wie schon Fresenius[1]) angiebt, gehen bedeutende Mengen Baryumsulfat in Carbonat über, ehe das Strontiumsulfat auch nur annähernd vollständig umgesetzt ist. 2. Durch fractionirte Fällung von Strontiumsalzlösungen mit Schwefelsäure läfst sich alles Baryum entfernen; zweckmäfsig setzt man mehrmals je eine kleine Menge Schwefelsäure zu, läfst 24 Stunden stehen und filtrirt vor erneutem Zusatze. 3. Kieselfluorwasserstoffsäure ist nicht anwendbar, da je nach Umständen Baryum in Lösung bleibt oder viel Strontium mitgefällt wird; aus gleichem Grunde empfiehlt es sich nicht, das Baryum als Chromat abzuscheiden. 4. Die Löslichkeitsdifferenz der Chloride in Salzsäure kann zur vorläufigen Abscheidung der Hauptmenge von Baryum dienen. Man setzt der wässrigen Lösung so lange concentrirte Salzsäure zu, als Baryumchlorid in Form eines schweren Pulvers niederfällt und noch keine Nadeln von Strontiumchlorid auftreten.

Schlufsbemerkungen. Es existirt kein brauchbares Fällungsverfahren, wonach aus wässriger Lösung Strontian im Niederschlage, Baryt aber in Lösung erhalten würde. Das Gesetz, dafs isomorphe Salze weit schwieriger zu trennen sind, als nicht isomorphe, erwies sich auch in vorliegender Arbeit als gültig.

Die *beste Methode für die Darstellung reiner Strontiumsalze* ist folgende: Man löst 100 g rohes Carbonat in Salzsäure, behandelt mit überschüssigem Strontiumhydrat, filtrirt, scheidet etwa vorhandenes Blei durch Chlorwasser, säuert an, verdünnt auf $^1/_2$ Liter und fällt die Hauptmenge von Baryum durch Zusatz von concentrirter Salzsäure aus. Die erhaltene Lösung fällt man mit einer Mischung von 70 g concentrirter Schwefelsäure und $^1/_2$ Liter Wasser, wäscht nach einigen Stunden durch Decantiren, digerirt 2 Stunden mit $1^1/_4$ Liter 10 procentiger Ammoniumcarbonatlösung, wäscht wiederum durch Decantiren und löst in Salpetersäure, wobei nur wenig Sulfat zurückbleiben soll[2]). Die salpetersaure Lösung verdünnt man auf 1 Liter, setzt 100 ccm Salpetersäure (66 proc.) und nach und nach 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (= ca. 2 g SrO) zu. Nach 24 Stunden filtrirt man, fügt weitere 10 ccm Schwefelsäure zu und fährt in dieser Weise fort, bis das zuletzt gefällte

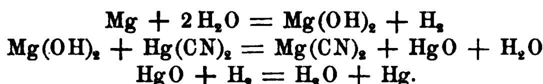
---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 29, 20. — [2]) Anm. d. Ref.: Diese zeitraubenden Arbeiten werden sich meist vermeiden lassen, falls man nicht, wie Verfasser, von rohem 70- bis 80 procentigem Carbonat, sondern von einem für Feuerwerkszwecke brauchbaren gereinigten Strontiumnitrat ausgeht, wie solches im Grofsen dargestellt wird und leicht im Handel zu haben ist.

Sulfat sich barytfrei erweist. Man dampft nun zur Trockne, löst, filtrirt und dampft wiederum ein bis zur Breiconsistenz. Hierauf setzt man 200 bis 300 ccm Weingeist zu, kühlt ab, filtrirt, wäscht mit Weingeist nach, löst den Rückstand, verdampft nochmals zum Krystallisiren u. s. f., bis aller Kalk entfernt ist.

F. Oettel. Zur elektrolytischen Darstellung von Magnesium [1]). — Bei der elektrolytischen Abscheidung von Magnesium aus geschmolzenem Chlorid bilden sich schwer zu vereinigende kleine Metallkugeln. Ursache ihrer Trennung ist ein dünnes Häutchen von Magnesiumoxyd. Verhütet man dessen Bildung, so erhält man compactes Metall. Zu diesem Behufe befreit man das angewandte Salz zuvor von Sulfat und schliefst während des Schmelzens Feuchtigkeit aus. — Zweckmäfsig arbeitet man mit eisenfreiem Material und giebt der Schmelze einen Zusatz von Flufsspath. Verfasser beschreibt sodann einen Apparat für die Ausführung der Elektrolyse im Laboratorium.

Dioscoride Vitali. Ueber die Einwirkung von Magnesium auf die Lösungen von Metallsalzen und auf andere mineralische und organische Verbindungen [2]). — Verfasser fand, dafs mit Ausnahme von Silber und Blei alle Metalle aus der wässrigen Lösung ihrer Salze durch Magnesium *nicht direct* niedergeschlagen werden; es tritt vielmehr zunächst Wasserzersetzung ein unter Bildung von Wasserstoff und Magnesiumhydroxyd. Letzteres setzt sich mit dem Metallsalz um zu Metallhydroxyd (bezw. Oxyd und Wasser) und Magnesiumsalz. Der entstandene Wasserstoff bewirkt seinerseits Reduction von Metall, welche nicht in jedem Falle glatt verläuft. Man hat z. B.:



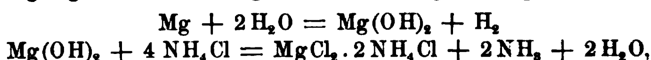
$$Mg + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$$
$$Mg(OH)_2 + Hg(CN)_2 = Mg(CN)_2 + HgO + H_2O$$
$$HgO + H_2 = H_2O + Hg.$$

Diese Reaction soll sich speciell zum Nachweis von Quecksilbercyanid eignen. Mercurichlorid giebt Quecksilberoxyd, Oxychlorid, Oxydul und Metall. Platin und Gold werden als schwarze, in verdünnter Salzsäure theilweise lösliche Niederschläge gefällt. In Nickellösungen bedeckt sich Magnesiumband langsam mit einem grünen Niederschlag von Nickelhydroxyd; in Kobaltlösungen entsteht sehr rasch eine blaue (bas. Salz), dann schwarze Färbung (Metall), wodurch man diese beiden Metalle bequem unterscheiden kann. Aehnlich verhalten sich Lösungen von Eisenchlorid und

---

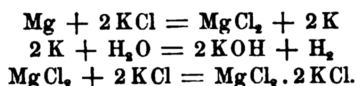
[1]) Ref. Chemikerzeit. Rep. 20, 19; Ref. nach Zeitschr. Elektrotechn. 2, 394. — [2]) Chem. Centr. 67, I, 14—15; Ref. nach L'Orosi 18, 289—303.

Kupfersulfat. Aluminiumsalze geben reines Aluminiumhydroxyd. Arsenite liefern Wasserstoff, Arsenwasserstoff und metallisches Arsen; Arseniate kein Arsen, sondern Magnesiumarseniat. Aus Kalium- und Ammoniumsalzen wird Wasserstoff entwickelt; es bilden sich Doppelsalze neben Kaliumhydroxyd bezw. Ammoniak. Der Vorgang soll durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$$
$$Mg(OH)_2 + 4NH_4Cl = MgCl_2.2NH_4Cl + 2NH_3 + 2H_2O,$$

oder:



$$Mg + 2KCl = MgCl_2 + 2K$$
$$2K + H_2O = 2KOH + H_2$$
$$MgCl_2 + 2KCl = MgCl_2.2KCl.$$

Jodsäure giebt zunächst Jod, weiterhin Magnesiumhypojodid als rothbraunen, gegen Wasser unbeständigen Niederschlag. Alkaloide werden aus den Lösungen ihrer Salze krystallinisch gefällt.

R. Löwenberg. Ueber gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat oder von Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid [1]). — Bei Löslichkeitsbestimmungen der obigen Salzpaare kommen im Ganzen sieben Bodenkörper in Betracht, nämlich



$$KCl,\ K_2SO_4,\ MgCl_2\,6H_2O,\ MgSO_4\,6H_2O,\ MgSO_4\,7H_2O,$$

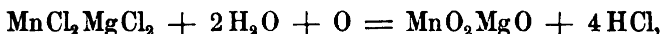
Schönit und Carnallit. Gleichgewicht ist vorhanden, wenn drei Salze als Bodenkörper vorhanden sind, da nach der Phasenregel für vier Körper drei Salze, Lösung und Dampf vorhanden sein müssen. Für alle möglichen Combinationen trug Verfasser die Resultate über die Zusammensetzung der Lösungen in ein zweckmäfsig construirtes Coordinatensystem ein und erhielt dadurch eine Uebersicht über die vielen möglichen Combinationen, sowie über die Zusammensetzung der den Gemischen von einem, zwei oder drei Salzen zukommenden gesättigten Lösungen. Zum Schlusse werden einige mit dem Dilatometer ausgeführte Controlversuche beschrieben zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur einiger Salze mit gesättigten Lösungen.

N. Bignan. Note relative au sulfure de Magnesium [2]). — Vom Verfasser ausgeführte Analysen führten ihn zu dem Resultate, dafs es trotz der augenscheinlichen Widerstandsfähigkeit des gebildeten Magnesiumsulfids gegen Wasser schwierig ist, das Salz auf nassem Wege im wasserfreien Zustande zu erhalten.

E. Bückse. Verfahren und Apparat zur Darstellung von Magnesiummanganit und Salzsäure aus dem Doppelsalz Mangan-

[1]) Ref. Zeitschr. Kryst. **26**, 637—638; nach Zeitschr. physik. Chem. **13**, 459. — [2]) Compt. rend. **123**, 403—404.

magnesiumchlorid oder zur Verwerthung gewisser Abfalllaugen der Chlorgewinnung. E. P. Nr. 16320 vom 27. August 1894 [1]). — Die sauren Manganlaugen der gewöhnlichen Chlorbereitung aus Braunstein und Salzsäure werden in der Weise mit Magnesia neutralisirt, dafs auf 1 Aequivalent des vorhandenen Manganchlorids ungefähr 0,8 Aequivalente Magnesiumchlorid vorhanden sind. Diese so neutralisirten Mutterlaugen werden dann bis zum Beginne der Entwicklung von Salzsäuredämpfen (150 bis 160°) eingedampft. Die weitere Entwässerung geschieht auf Drehherden oder in Muffelöfen. Die getrocknete Masse wird in stehenden, von aufsen erhitzten Retorten, in welche Dampf und Luft eingeblasen werden, weiter erwärmt. Hierbei zersetzt sich das Manganmagnesiumchlorid unter Bildung von *Magnesiummanganit* und *Salzsäure*,



$$MnCl_2MgCl_2 + 2H_2O + O = MnO_2MgO + 4HCl,$$

welche am Boden der Retorte abgezogen wird. Das erhaltene Magnesiummanganit wird mit Salzsäure behandelt, wobei die Reactionstemperatur eine weitere Erhitzung durch Dampf erfährt, so dafs die Chlorentwicklung glatt verläuft; oder aber es wird mit den Laugen aus den Chlorentwicklern zu einem dicken Brei angerührt und in die mit Salzsäure beschickten Entwickler gebracht. In beiden Fällen resultirt neben Chlor die dem Processe zu Grunde liegende Lauge von Manganmagnesiumchlorid.

J. M. Sztankay [2]) berichtete über eine *neue Bildungsart des Magnesiumnitrides:* Magnesium und chemisch reines Graphitpulver wurden in einer Wasserstoffatmosphäre zum Glühen gebracht, und die Masse dann vor gänzlicher Auskühlung mit einem Glasstabe umgerührt; dabei entstand unter Glüherscheinung eine schmutziggrüne Kruste, welche beim Zusatz von Wasser Ammoniak entwickelte und daher wahrscheinlich aus Magnesiumnitrid bestand. Wenn der Versuch in gewöhnlicher Luft ausgeführt wird, bildet sich ebenfalls das Nitrid, aber in kleineren Mengen.

Eigenschaften des Berylliums [3]). — Beryllium ist ein weifses Metall vom specifischen Gewicht 2,1, welches sich hämmern, schmieden, walzen und sehr gut poliren läfst. Da es gegen die Einflüsse der Atmosphäre und vieler oxydirender Agentien beständig ist, so würde seine hohe elektrische Leitfähigkeit, die derjenigen des Silbers gleichkommt, diesem Metall eine aus-

---

[1]) Ber. **29**; Ref. 1018. — [2]) Chem. Centr. **67**, I, 741; nach Pharm. Post **29**, 53. — [3]) Ref. Chemikerzeit. Rep. **20**, 82; Eng. and Mining J. **61**, 162.

gedehnte Verwendung in der elektrischen Industrie sichern, wenn es in gröfserer Menge und zu billigem Preise beschafft werden könnte.

P. Lebeau. Sur quelques propriétés de la glucine[1]. — Verfasser nahm die Untersuchung der, nach der in einer früheren Mittheilung[2]) angegebenen Methode dargestellten, reinen Beryllerde wieder auf. Bei der Einwirkung der Hitze des elektrischen Ofens von Moissan kann dieselbe geschmolzen und verflüchtigt werden. Die Beryllerde stellt eine weifse, krystallinische Masse dar, welche Quarz stark, aber Rubidium nur wenig ritzt. Verfasser hat auf der Oberfläche der Beryllerdeschmelze öfters kleine hexagonale Kryställchen beobachtet, welche wahrscheinlich der Condensation von Dämpfen der Beryllerde ihre Entstehung verdanken, da dieselbe in der Nähe ihres Schmelzpunktes merklich flüchtig ist. Während Ditte und Moissan fanden, dafs sich die Dichte der Magnesia, die bei 350° dargestellt war, beim Erhitzen und Schmelzen im elektrischen Ofen von 3,193 auf 3,654 erhöhte, fand Verfasser dagegen, dafs die Unterschiede für Beryllerde, welche bei 440° dargestellt war, und für geschmolzene Beryllerde nur 3,012 und 3,025 betragen. Die Säuregase greifen die geschmolzene Beryllerde selbst bei Rothgluth nicht an. Von kochender concentrirter Salzsäure wird sie nur langsam, von concentrirter Salpetersäure noch weniger angegriffen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Beryllerde vollständig in ein dichtes, krystallinisches Pulver von wasserfreiem Berylliumsulfat umgewandelt, welches sich erst nach langem Kochen löst. Zum Studium der Einwirkung einiger einfacher Körper auf die Beryllerde stellte sich Verfasser ein Oxyd her, welches aus durch Ammoniak gefälltem Hydrat durch Trocknen bei 440° hergestellt war und welches sich vollständig in Säuren löste. Fluor verwandelt diese Beryllerde in der Hitze in ein schmelzbares und flüchtiges Fluorid, während Chlor, Brom und Jod und ebenso die Metalloide der zweiten und dritten Gruppe ohne Einwirkung sind. Verfasser hat früher[3]) gezeigt, dafs Kohlenstoff die Beryllerde im elektrischen Ofen zu krystallinischem Carbid reducirt. Bor und Silicium reduciren die Beryllerde ebenso. Bor giebt gleichfalls ein krystallinisches, durch Salpetersäure nicht angreifbares Borid. Kalium, Natrium und Aluminium sind ohne Einwirkung auf die Beryllerde. Bei der Wiederholung der Versuche von Winkler, der

[1]) Compt. rend. 123, 818—821. — [2]) Daselbst 121, 641. — [3]) Daselbst, S. 496.

durch Erhitzen eines Gemisches von Beryllerde und Magnesium in einer Wasserstoffatmosphäre bei Rothgluth eine Reduction der Beryllerde nachwies, konnte Verfasser keine Reduction der Beryllerde constatiren.

Zink, Cadmium.

Gonell[1]) berichtete über *elektrolytische Zinkdarstellung:* diese wird nach Létrange folgendermafsen gehandhabt. Zinkerze oder zinkhaltige Abfallproducte werden geröstet, pulverisirt und in Schwefelsäure gelöst; die Lösung wird nach Reinigung von Eisen und anderen Stoffen in die Bassins gepumpt, in welchen die elektrische Fällung vor sich gehen soll; die + Elektrode bildet am besten Blei, die — Elektrode Kupfer oder Messing; das specifische Gewicht der Lösung soll 1,32 bis 1,34, die Temperatur 15 bis 20° betragen; der Zutritt der Lösung erfolgt continuirlich; die von der Dynamo zu liefernde Elektricitätsmenge hängt von der Fläche der Polplatten ab oder umgekehrt, die Bäderzahl richtet sich nach der Spannung, über die man verfügt, so dafs drei bis vier Volt auf jedes Bad kommen. Das erhaltene Zink ist durchaus compact und das Resultat ökonomisch befriedigend.

K. Kraut. Kohlensaures Zinkoxyd[2]). — Die Untersuchung führte zur Aufstellung folgender Sätze: 1. Als erstes Product beim Eingiefsen von gesättigten oder halbgesättigt kohlensauren Alkalien in kalte Zinkvitriollösung entsteht stets amorphes, neutrales Zinkcarbonat. 2. Dieses verwandelt sich je nach den begleitenden Umständen entweder ohne Verlust von Kohlensäure in beständiges, krystallisirtes Zinkcarbonat, $ZnCO_3 . H_2O$, oder unter Freiwerden von Kohlensäure in das Hydrocarbonat, $5 ZnO . 2 CO_2 . 4 H_2O$. 3. Die von Boussingault, Wackenroder, H. Rose u. A. beschriebenen Zinkhydrocarbonate, $2 ZnO . 1 CO_2$, überhaupt alle zwischen den Verbindungen $ZnO . CO_2$ und $5 ZnO . 2 CO_2$ liegenden Hydrocarbonate sind Gemenge, dadurch entstanden, dafs ein wechselnder Theil des amorphen Carbonats $ZnCO_3$ in Krystalle, ein anderer in das Hydrocarbonat überging. 4. Giefst man umgekehrt die Zinklösung in eine Lösung von gesättigt kohlensaurem Alkali, so ist nicht die Bildung des neutralen Carbonats, sondern nur die des Hydrocarbonats nachweisbar, wohl deshalb, weil das mindestens zu Anfang im Ueberschufs vorhandene kohlensaure

---

[1]) Chem. Centr. 67, I, 70; nach Berg- u. Hüttenm. Ztg. 54, 402. — [2]) Zeitschr. anorgan. Chem. 13, 1.

Alkali Kohlensäure entziehend wirkt. 5. Eine solche Entziehung von Kohlensäure erleidet auch noch das Hydrocarbonat, wenn es mit überschüssigem, gesättigt kohlensaurem Alkali gekocht wird, und zwar entsteht dabei als Endproduct wasserfreies Zinkoxyd. Neben krystallisirtem Zinkcarbonat, $ZnCO_3 . H_2O$, werden bei der Einwirkung von Natriumbicarbonat (4 Mol.) auf Chlorzink- oder Zinksulfatlösungen (1 Mol.) gröfsere Krystalle des von Wöhler und von St. Claire Deville untersuchten Doppelsalzes $Na_2O . 3ZnO . 4CO_2 . 3H_2O$ beobachtet. Cadmium bildet unter ähnlichen Verhältnissen weder ein Hydrocarbonat, noch giebt sein Carbonat an kohlensaures Natron Kohlensäure ab.

F. Fuchs und F. Schiff. Ueber Zinkweifs [1]. — Verfasser fanden, dafs die Gelbstichigkeit einzelner Zinkweifsfarben nicht, wie man bisher annahm, von einem geringen Gehalt an Eisenoxyd, sondern von einer geringen Menge Cadmiumsulfid (in einem Falle 0,003 Proc. CdS) herrührte. Künstliche Mischungen von reinem Zinkweifs mit 0,003 Proc. Cadmiumsulfid zeigten denselben gelblichen Farbenton wie das untersuchte Präparat. Das gelbstichige Präparat liefs sich durch mehrstündiges Rösten an der Luft in ein rein weifses verwandeln.

Mylius und Fromm [2]) gaben Vorschriften zur elektrolytischen *Reinigung von Cadmium* an. Zinkhaltiges Cadmium wird als Anode in einer sehr verdünnten Salz- oder Säurelösung einer Platin- oder Reincadmiumblechkathode gegenübergestellt. Das Zink bleibt beim Uebergang des Cadmiums in der Lösung zurück. Bleihaltiges Cadmium wird als Anode in concentrirte Cadmiumsulfatlösung gebracht; als Kathode benutzt man ebenfalls Platin oder reines Cadmium. Die zweckmäfsigste Stromdichte beträgt 0,5 bis 1 Ampère pro qdm Anodenfläche. Die Bildung schwammigen Metalls erfolgt weniger leicht als beim Zink; durch gutes Umrühren und schwaches Ansäuern des Elektrolyten wird sie völlig vermieden. Durch Schmelzen und Sublimiren des niedergeschlagenen Metalls im Vacuum erhält man es in chemisch reinem Zustande in der Form flacher Nadeln oder silberglänzender sechsseitiger Tafeln.

J. B. Senderens. Sur un nouveau mode de combinaisons métalliques; Alliages du cadmium avec l'argent et le cuivre [3]). —

---

[1]) Ref. Chem. Centr. 67, II, 528; nach Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen, 1896, 29. — [2]) Zeitschr. anorgan. Chem. 13, 157. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1241.

Wenn man eine abgewogene Menge Cadmium in eine Silbersulfatlösung bringt und abwartet, bis gerade alles Silber ausgefällt ist, so ergiebt sich, dafs der Gewichtsverlust des Cadmiums gröfser ist, als der Gleichung $SO_4Ag_2 + Cd = Ag_2 + SO_4Cd$ entspricht. Noch auffallender ist aber die Beobachtung, dafs diese Gewichtsabnahme des Cadmiums noch weiter stattfindet, wenn man nach beendigter Ausfällung des Silbers die genannten Substanzen in Berührung läfst. Der Procefs verläuft, wie Versuche in zugeschmolzenen Röhren zeigen, ohne Gasentwicklung und ohne Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft. Die Menge des über den nach obiger Gleichung zu erwartenden Betrag in Reaction getretenen Cadmiums betrug z. B. nach 40 Stunden 0,127 g, nach 5 Monaten 2,529 g. Die Versuche zeigen, dafs unter den obwaltenden Bedingungen eine Verbindung des Cadmiums mit dem ausgefällten Silber vor sich geht. In der That bildet sich eine solche Legirung in gleicher Weise, wenn man feuchtes, frisch gefälltes Silber mit Cadmium bei Anwesenheit von Cadmiumsulfatlösung und auch von Wasser allein in Berührung bringt. Die Zusammensetzung der gebildeten Legirung, welche ein schwarzes Pulver bildet, nähert sich bei längerer Dauer der Reaction der Formel $AgCd_3$. Dieselbe Legirung entsteht auch bei Anwendung von essigsaurem Silber. Sie oxydirt sich ausnehmend leicht an der Luft und hinterläfst bei der Behandlung mit Salzsäure metallisches Silber, während Cadmium unter Wasserstoffentwicklung gelöst wird. Analoge Versuche wurden mit Kupfersulfat, -chlorid und -acetat angestellt und boten den Vortheil, die Concentration der Lösungen besser variiren zu können, welche 31,5 bezw. 6,3 und 1,26 g Kupfer im Liter enthielten. Auch in diesem Falle verlor das Cadmium mehr an Gewicht, als der Gleichung, z. B. $CuSO_4 + Cd = Cu + CdSO_4$, entspricht. Im Unterschied jedoch zu den Versuchen mit Silber war die Gewichtsabnahme des Cadmiums in diesem Falle mit der vollendeten Ausfällung des Kupfers beendigt. Dagegen hing die absolute Menge des Cadmiums, welches eine Legirung mit Kupfer einging, von der Concentration ab. Beispielsweise betrug die Menge des in die Legirung übergegangenen Cadmiums bei der concentrirtesten der oben genannten Kupfersulfatlösungen $^1/_{12}$, bei der nächsten $^1/_4$ und bei der verdünntesten $^1/_3$ derjenigen Menge Cadmium, welche nach der angeführten Gleichung in die wässrige Lösung übergegangen war. Ob die erhaltenen Kupfer-Cadmium-Legirungen einheitliche chemische Verbindungen sind oder nicht, bleibt unentschieden.

Blei.

A. G. Fell in New-York. Verfahren zur Aufschliefsung von natürlichen Bleierzen behufs Gewinnung von Bleiverbindungen. D. R.-P. Nr. 88918 vom 13. Mai 1894 [1]). — Man behandelt Bleierze, insbesondere Bleiglanz, mit einer schwefelsäurehaltigen Säure, am besten Salzsäure, indem man erwärmt und umrührt. Dabei soll sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung Bleisulfat bilden, das nach gehörigem Auswaschen mittelst Sodalösung in Bleicarbonat übergeführt wird.

Chloride Electrical Storage Syndicate Ltd. in Clifton Junction und J. G. A. Rhodin in Clifton Hall bei Manchester. Darstellung von Bleichlorid. Engl. P. Nr. 12953 vom 4. Juli 1895 [2]). — Zur Fabrikation von Bleichlorid durch Einwirkung von Salzsäure auf Bleimonoxyd werden diese Stoffe in einem mit säurefestem Material ausgekleideten Autoclaven auf eine Temperatur von 200° C. unter einem Druck von 15 Atmosphären gebracht. Die Salzsäure wird in schwachem Ueberschufs über die theoretische Menge zugesetzt.

M. Hoehnel. Zur Kenntnifs der Metaplumbate [3]). — Im Anschlufs an seine in den beiden Vorjahren veröffentlichten Versuche hat der Verfasser weitere metableisaure Salze durch Digeriren des von ihm und Grützner beschriebenen Calciummetaplumbats, PbO_3Ca, mit einer Lösung der neutralen Acetate von Zink, Kupfer, Mangan und Blei dargestellt. *Zinkmetaplumbat*, $PbO_3Zn + 2H_2O$, bildet ein rothbraunes Pulver, das aus mikrokrystallinischen Würfeln besteht. Während verdünnte Säuren das Salz unter Abscheidung von Bleisuperoxyd zersetzen, entzieht Natronlauge demselben kein Zink. Aehnlich verhält sich das *Kupfermetaplumbat*, PbO_3Cu, ein tiefschwarzes, amorphes Pulver, welchem durch Ammoniak kein Kupfer entzogen wird, und das *Manganmetaplumbat*, welches unter dem Mikroskop in olivfarbenen, sechsseitigen Tafeln erscheint. Bleimetaplumbat, PbO_3Pb, ein amorphes Pulver von der Farbe des Eisenhydroxyds, liefert, mit Essigsäure zersetzt, quantitativ die Hälfte seines Bleies als Superoxyd und ist mit dem von Winkelblech entdeckten und von Jacquelain durch Eingiefsen einer Lösung aus Mennige und Eisessig in Ammoniak erhaltenen Bleisesquioxyd identisch.

---

[1]) Ref. Ber. 29, 927. — [2]) Ber. 29, Ref. 1180. — [3]) Arch. Pharm. 234, 397.

Kupfer.

E. Bänziger und G. Lunge. Ein neues Vorkommen von kupferhaltigem Schwefelkies [1]). — Ein Durchschnittsmuster von spanischem *Pyrit St. Mardy Tinto Santarossa* hatte die folgende Zusammensetzung:

Wasser	0,85	Arsen	1,09
Unlösliches	5,20	Antimon	2,15
Schwefel	43,87	Kupfer	3,17
Eisen	42,12	Blei	Spur.

Titus Ulke. Verarbeitung der Schlämme von der Kupferraffinerie [2]). — Es werden die Methoden besprochen, welche auf trocknem Wege durch Zuschlag der Schlämme der Kupferelektrolyse zum Reichblei etc. die Abscheidung der darin enthaltenen Edelmetalle bewirken und im Anschlufs daran der von der *Baltimore Electric Refining Co.* eingeschlagene Weg mitgetheilt, diese Producte auf nassem Wege zu verarbeiten. Man kocht danach einige Stunden mit verdünnter Schwefelsäure, welche fast alles Antimon, Arsen etc. in Lösung überführt. Der Bleisulfat, Tellur etc. enthaltende Rückstand wird ohne Flufs eingeschmolzen; die bräunliche, antimonhaltige Schlacke wird von eingeschlossenem Gold und Silber durch geschmolzenes Blei befreit. Die rückständigen Schlämme werden durch Schmelzen mit Salpeter, welcher eine bis 20 Proc. Tellur enthaltende Schlacke erzeugt, gereinigt.

Paul Sabatier. Sur une réaction des composés cuivreux pouvant servir à caractériser les azotites [3]). — Fügt man zu concentrirter Schwefelsäure, in welcher wenig Natriumnitrit gelöst wurde, eine kleine Menge Kupferoxydul, so entsteht momentan eine sehr intensive purpurne Lösung; dieselbe Reaction geben alle Kupferoxydulsalze, auch das Kupferjodür, bei welchem man durch Chloroform das ausgeschiedene Jod entfernen kann. Ebenso giebt auch Kupferpulver diese Färbung. Die letztere verschwindet langsam beim Stehen, schnell beim Erwärmen oder beim Zusetzen von Wasser. Kuprisalze geben die Reaction nicht.

Georges Charpy. Sur la structure et la constitution des alliages de cuivre et de zinc [4]). — Die Structur der Zinkkupferlegirungen erleidet, wie die mikroskopische Untersuchung lehrt, eine wesentliche Aenderung, wenn der Zinkgehalt 34,5, und

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 421. — [2]) Eng. and Min. J. 62, 512; Ref. Chemikerzeit. Rep. 20, 318. — [3]) Compt. rend. 122, 1417. — [4]) Daselbst, S. 670.

wiederum, wenn derselbe 67,3 Proc. überschreitet. Bei den Legirungen von 0 bis 34 Proc. Zink tritt die octaëdrische Krystallform eines Gemengtheils deutlich hervor, wenn man ein solches Gufsstück längere Zeit auf eine hohe, aber unterhalb des Schmelzpunktes gelegene Temperatur erhitzt. Diese Octaëder haben anscheinend in allen Legirungen von dem angegebenen Zinkgehalt die gleiche Form, so dafs man diese Legirungen als Gemenge von Kupfer und der Verbindung Cu_2Zn, welche 34,5 Proc. Zink enthält, betrachten kann. Die Legirungen von 34,5 bis 67,3 Proc. Zink bestehen ebenfalls aus zwei durch ihr mikroskopisches Bild unterschiedenen Gemengtheilen und im Hinblick auf die früheren Versuche von le Chatelier und Riche ist es wahrscheinlich, dafs die Verbindungen Cu_2Zn und $CuZn_2$ diese Bestandtheile sind. In den Legirungen mit mehr als 67,3 Proc. Zink liegen Gemenge von $CuZn_2$ und Zink vor, so dafs solche Legirungen durch Behandlung mit Alkali geätzt werden können. Die Verbindung Cu_2Zn ist schneidbar, die Verbindung $CuZn_2$ hart und zerbrechlich.

Bleizusatz zum Kupfergufs [1]). — Ein Zusatz von 0,5 bis 1,5 Proc. Blei zum Kupfer erhöht den Flüssigkeitsgrad, ohne die Leitfähigkeit des Kupfers erheblich zu verringern.

Ch. M. Hall. Darstellung einer Metalllegirung oder -verbindung. Americ. Pat. Nr. 570014 vom 27. October 1896 [2]). — Durch Erhitzen von Kupfer mit einem Gemenge von Borsäure, Holzkohle und einem Metalloxyd der Eisengruppe erhält man eine Legirung von Kupfer und Bor mit dem betreffenden Metall. In diese Legirung kann in bekannter Weise auch noch Zink eingeführt werden.

Silber, Quecksilber.

Tommasi [3]) beschrieb ein Verfahren zur elektrolytischen Entsilberung von silberhaltigem Blei. — Das silberhaltige Blei wird in Platten gegossen, die als Anoden in einer Lösung von Bleiacetat-Alkaliacetat einer rotirenden, scheibenförmigen Kathode aus Eisenblech, Aluminiumbronze oder reinem Aluminium gegenübergestellt werden. Bei der Auflösung der Anoden bleibt das Silber (und etwa im Blei vorhanden gewesenes Arsen und Antimon) ungelöst zurück, und fällt in unterhalb der Anoden angebrachte Behälter. Zur Reinigung wird es gewaschen und mit Natrium-

---

[1]) Ref. Chemikerzeit. Rep. 20, 311 (nach Eng. and Min. J.). — [2]) Chemikerzeit. 20, 934. — [3]) Bull. soc. chim. 15, 923—931; Compt. rend. 122, 1476—1479.

nitrat und Borax geschmolzen, wobei Arsen und Antimon zu Arseniat und Antimoniat oxydirt werden und man das Silber rein erhält. — Das auf der Kathode in schwammig krystallinischem Zustande abgeschiedene Blei wird durch Abstreicher in geneigte Rinnen geworfen, die es zum Waschen und Umschmelzen abführen.

O. Šulc[1]) beschäftigte sich mit dem sogenannten elektrolytischen Silbersuperoxyd. Bei der Elektrolyse einer 15 procentigen Silbernitratlösung mittelst eines Stromes von 0,06 Amp. bei einer Stromdichte von 0,0033 Amp. pro Quadratcentimeter Kathodenoberfläche scheiden sich auf der Platinanode gut ausgebildete, metallglänzende, fast schwarze Octaëder ab, deren Zusammensetzung, wenn die obigen Bedingungen eingehalten werden, constant ist und der Formel Ag_7NO_{11} entspricht. Dieselben sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig; sie werden von Wasser erst bei längerer Berührung verändert, lassen sich also ohne Zersetzung auswaschen. Bei raschem Erwärmen geht die Substanz zwischen 155 bis 162° unter Sauerstoffverlust in eine Verbindung von der Formel $Ag_7NO_6 (= 3\,Ag_2O \,.\, AgNO_3)$ über, die bei weiterem Erhitzen unweit der beginnenden Rothgluth in entweichende, nitrose Dämpfe und zurückbleibendes metallisches Silber zerfällt.

O. Šulc[2]) besprach in einer weiteren Abhandlung über die gleiche Verbindung ihre Constitution und kam zu dem Schlusse dafs sie das Silbersalz der Uebersalpetersäure H_7NO_{11} sei.

Charles E. Wait. The Oxidation of silver[3]). — Verfasser hatte bereits früher in einer Wismuthglätte 2,94 Proc. Silber gefunden und gezeigt, dafs dasselbe nur zum Theil als metallisches Silber, zum Theil aber wahrscheinlich als Silberoxyd vorhanden sei. Er schlofs dies daraus, dafs beim halbstündigen Kochen der Glätte mit Essigsäure kein Silber in Lösung ging, dagegen beim halbstündigen Einlegen der Glätte in kalte Essigsäure und darauf folgendem Erwärmen bis zur Siedetemperatur 19,25 Proc. des vorhandenen Silbers in Lösung gingen, während sich im Rückstande metallische Bleikörner bezw. silberhaltiges Blei fand. Wenn im ersten Falle beim Kochen mit Essigsäure Silber in Lösung ging, so wurde es durch das vorhandene metallische Blei wieder ausgefällt, dagegen wurde es im zweiten Falle, wo es, eventuell als Oxyd, in Lösung gegangen war, nicht gefällt, weil die Lösung nur bis zum Kochen erwärmt worden war. Dieses Verhalten von Silber und Silberoxyd zu Essigsäure beim Kochen

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 12, 89. — [2]) Daselbst, S. 180. — [3]) Americ. chem. soc. J. 18, 254—259.

und in der Kälte gegenüber metallischem Blei konnte auch bei fein vertheiltem selbst dargestelltem Silber nachgewiesen werden. Verfasser legte sich die Frage vor, wie das Silberoxyd in der Glätte, die aus dem Schmelzofen kommt, bestehen kann, wo dasselbe doch schon beim Erhitzen auf 300° C. und darunter zersetzt wird. Berthier hat bereits gefunden, dafs Blei bei Gegenwart von Kupferoxyd sich oxydiren kann; überhaupt ist bekannt, dafs gewisse Metalle durch die Oxyde anderer Metalle oxydirt werden können, wenn letztere in hinreichendem Ueberschusse vorhanden sind. Nach Verfassers Untersuchungen scheint Silber nicht durch Kupferoxyd oxydirt zu werden, jedoch nach Fournet's Versuchen wohl zum Theil durch Glätte, wenn sie beträchtliche Zeit zusammengeschmolzen werden. Verfasser suchte die Bedingungen festzustellen, unter welchen Silber bei hohen Temperaturen oxydirt wird und unter welchen das gebildete Silberoxyd beständig ist, worüber Untersuchungen bis jetzt nicht vorliegen. Er verfuhr folgendermafsen: fein vertheiltes Silber wurde mit den betreffenden Körpern innig gemischt und im Muffelofen einer oxydirenden Flamme ausgesetzt. Darauf wurde die Masse im Mörser zerkleinert, mit Essigsäure bis zum Kochen erwärmt und das Silber (event. nach Abscheidung des Bleies durch Schwefelsäure) durch Salzsäure abgeschieden. Das auf diese Weise gefundene Silber nimmt Verfasser als gebildetes Silberoxyd an. Die Menge des letzteren hängt ab von der Art des Oxydes, von Dauer und Stärke der Hitze. Bei den Versuchen, bei denen stets 0,5 g Silber angewendet wurden, erhielt Verfasser folgende Resultate:

Nr. des Versuches	Das Silber wurde erhitzt mit	Dauer des Erhitzens in Minuten	Stärke	Procent des in Oxyd verwandelten Silbers
1	2,5 g MnO_2 . .	60		9,40
2	5,0 „ MnO_2 . .	60	mittelmäfsig	7,78
7	7,5 „ MnO_2 . .	30		34,16
8	10,0 „ MnO_2 . .	30		18,84
11	1,0 „ MnO_2 . .	2½		32,24
12	2,0 „ MnO_2 . .	2½	stark	34,28
13	2,0 „ MnO_2 . .	20		11,72
14	5,0 „ PbO . . .	10		38,85
15	4,0 „ PbO_2 . .	10	mittelmäfsig	35,12
16	2,0 „ BaO_2 . .	5		12,28
17	7,0 „ BaO_2 . .	10	stark	2,04

Im günstigsten Falle (14) wurden also annähernd 39 Proc. des verwendeten Silbers in Oxyd übergeführt. Dagegen fand bei den übrigen Versuchen, bei denen das Silber mit Eisenoxyd, Eisen, Wismuthoxyd, Zinkoxyd, Calciumcarbonat und Kupferoxyd erhitzt wurde, keine Bildung von Silberoxyd statt. Es geht hieraus hervor, dafs die Oxydation des Silbers nicht durch den Sauerstoff der Luft erfolgte. Beim Erhitzen mit Mangansuperoxyd wurde um so mehr Silberoxyd gebildet, je kürzer die Zeit des Erhitzens war und meist auch je weniger Mangansuperoxyd zugesetzt wurde. Auch beim Erhitzen mit Baryumsuperoxyd nimmt die Oxydation des Silbers anscheinend mit der Zunahme der Zeit und der Temperatur ab. Beim Erhitzen mit Bleioxyd war die Menge des gebildeten Silberoxyds noch etwas höher als beim Bleisuperoxyd, obwohl letzteres leicht einen Theil seines Sauerstoffs abgiebt. Es scheint also das Bleioxyd als Ueberträger des atmosphärischen Sauerstoffs zu dienen. Erhitzte man frisch bereitetes Silberoxyd mit Mangansuperoxyd unter den gleichen Bedingungen, wie bei Versuch Nr. 2, so blieben 36,4 Proc. des Silberoxyds bestehen, während beim Erhitzen mit Eisen und Calciumcarbonat unter ähnlichen Verhältnissen nur 0,3 bezw. 0,2 Proc. desselben bestehen blieb. Verfasser glaubt daher, dafs die Bildung von Silberoxyd und dadurch bedingte Verluste an Silber auf die Gegenwart von Bleioxyd, Mangansuperoxyd und derartige Körper zurückzuführen sind.

E. Mulder und J. Heringer. Sur un peroxy-azotate d'argent[1]. — Im Silbervoltameter bildet sich bei der Elektrolyse einer wässrigen Silbernitratlösung an der Anode eine kleine Menge einer schwarzen, krystallinischen Verbindung, die zwar schon oft Gegenstand chemischer Studien gewesen ist, aber trotzdem ist die Kenntnifs der Verbindung noch bei weitem nicht vollständig. Mahla gab der Verbindung die Formel $5\,Ag_2O_2 . 2\,AgNO_3 . H_2O$, Fischer: $2\,Ag_2O_2 . AgNO_3 . H_2O$, Berthelot: $(2\,Ag_2O_3 . AgNO_3)_2 . H_2O$ oder $(4\,Ag_2O_3 . N_2O_5)Ag_2O + H_2O$ oder $(4\,AgO_3 . NO_5)AgO + HO$. Die Ursache dieser Differenzen kann in der Verwendung verschieden concentrirter Lösungen liegen. Bei den vorliegenden Versuchen diente ein Platingefäfs von ca. ein Liter Inhalt, welches die Silbernitratlösung enthielt, als Kathode. Unter der Anode, welche aus einem verhältnifsmäfsig dünnen Platindraht bestand, befand sich ein Glasgefäfs zur Aufnahme der fraglichen Verbindung. Als Elektricitätsquelle diente eine Gülcher'sche

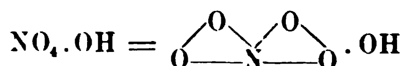
---

[1] Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 1—51 und 235—279.

Thermosäule mit 50 Paaren. Bei den folgenden Untersuchungen wurde die bei der Darstellung der Verbindung entstehende freie Säure theils neutralisirt, theils nicht. Bei den Versuchen, bei denen die Säure nicht neutralisirt wurde, wurden die sich bildenden schwarzen oder vielmehr dunkelbraunen, glänzenden Krystalle, kleine zu Nadeln an einander gereihte Octaëder, abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, mit Filtrirpapier abgepreſst und unter dem Exsiccator getrocknet. Bei den Versuchen mit Neutralisation der Lösung wurde entweder die Lösung zum Theil aus der Kathode herausgenommen und durch Filtration über Silbercarbonat neutralisirt und dann in die Schale zurückgegeben, oder das Silbercarbonat wurde zur vollständigen Neutralisation in das Glasgefäſs unter der Anode gegeben. Das Carbonat läſst sich in Folge des hohen spec. Gewichts des gebildeten Körpers leicht durch Wasser von demselben trennen. Zu den Versuchen dienten anfangs Normal-Lösungen mit 169,55 g $AgNO_3$ im Liter, später wurden concentrirtere Lösungen von bis zu 1000 g $AgNO_3$ im Liter angewandt. Bei der Analyse der Verbindung wurde das Silber auf vier verschiedene Weisen als Oxyd oder Chlorid bestimmt und zwar sowohl das Gesammtsilber, als auch das Silberoxyd, das beim Kochen der Substanz mit Wasser zurückblieb. Der Sauerstoff, welcher mehr vorhanden ist, als dem Silberoxyd entspricht, wurde indirect aus dem Verlust durch Erhitzen der Verbindung mit Kupferspänen bestimmt und das dabei gleichzeitig entweichende Wasser direct durch Auffangen in Chlorcalciumröhren. Der Stickstoff wurde sowohl nach Dumas bestimmt, als auch in der Weise, daſs die erhitzte Substanz mit Wasser behandelt, das Filtrat eingedampft und die vorhandene Menge Silbernitrat bestimmt wurde. Bei den Versuchen, bei denen Lösungen von 300 bis 500 g $AgNO_3$ im Liter angewendet wurden, fand Verfasser in den Präparaten, die ohne Neutralisation hergestellt waren, 79,48 bis 79,84 Proc. Ag, 1,49 Proc. N, 8,58 bis 8,82 Proc. Sauerstoffüberschuſs (mehr als Ag_2O entspricht). Letztere Zahl schlieſst geringe Mengen von Wasser ein, die aber nicht als constituirender Bestandtheil der Verbindung angesehen werden können. Bei den Versuchen mit Neutralisation wurde 79,90 Proc. und 80,39 Proc. Ag gefunden. Aus den Resultaten der Analysen berechnen Verfasser die empirische Formel $3\,Ag_2O$ $5\,O\,.\,AgNO_3$. Es werden dann noch eingehend die obigen Formeln anderer Forscher mit dieser Formel verglichen und auf die groſsen Unterschiede hingewiesen, die zwischen all diesen Formeln bestehen; diese sind vielleicht zum Theil auf die Zersetzung der

entstehenden Verbindung durch die gleichzeitig frei werdende Salpetersäure zurückzuführen. Die Schnelligkeit, mit der sich die schwarze Verbindung im Exsiccator event. an der Luft zersetzt, hängt ab von gewissen Umständen bei der Darstellung, anscheinend vom Verhältnifs und der Menge der accessorischen Bestandtheile der ursprünglichen Lösung: Wasser, Salpetersäure und Silbernitrat. In Salpetersäure von über 30 Proc. HNO_3 löst sich die Verbindung mit brauner Farbe, doch entfärbt sie sich unter Entwicklung von Sauerstoff und Bildung von Silbernitrat. In stärker verdünnter Säure ist die Verbindung unlöslich. Ob man für die fragliche Verbindung die Formeln aus den Arbeiten anderer Autoren, $2 Ag_2O_3 . AgNO_3$ oder $2 Ag_2O_2 . AgNO_3 . H_2O$, annimmt, immer wird bei der Zersetzung mit Salpetersäure Sauerstoff frei, dessen Menge jedoch in beiden Fällen verschieden ist. Bildung und Zersetzung der Verbindung mit Salpetersäure verlaufen nach derselben Reaction im entgegengesetzten Sinne. Bei der Bestimmung des an der Kathode abgeschiedenen Silbers fanden Verfasser, dafs auf 100 Theile desselben 73,11 bis 84,90 Theile des schwarzen Körpers an der Anode abgeschieden werden, erstere Menge bei einer Lösung, die 1000 g, letztere bei einer solchen, die 300 g $AgNO_3$ im Liter enthielt. Beim Neutralisiren mit Silbercarbonat wurden im Mittel von drei Versuchen bei einer Lösung mit 300 g im Liter 82,48 Theile abgeschieden. Bei den Versuchen mit starker Concentration scheint also ein Theil des schwarzen Körpers verloren zu gehen. Die Flüssigkeit hat eine braune Farbe. Das Maximum des abgeschiedenen Silbers 85,6 ist etwas geringer als der Umsetzung entspricht, durch die die Verbindung $3 Ag_2O . 5 O . AgNO_3$ entstehen würde (nämlich 87,6). Wenn man annimmt, dafs aller Sauerstoff, welcher sich elektrolytisch bildet, in die Reaction eintritt, so müfste unter sonst gleichen Verhältnissen eine constante Beziehung zwischen den Niederschlägen an der Anode und Kathode bestehen. Auf jeden Fall wird aber an der Anode Sauerstoff frei, entweder primär oder secundär in Folge Zersetzung des schwarzen Körpers. Eine Bestimmung der gebildeten Sauerstoffmenge wurde nicht ausgeführt. Bei den folgenden ausführlichen Erörterungen über die Structurformel der empirischen Verbindung $3 Ag_2O . 5 O, AgNO_3$ hält Verfasser die Formel $3 Ag_2O_2 . AgNO_5$, d. h. eine Verbindung von Ag_2O_2 mit dem Silbersalz einer Säure HNO_5, für die wahrscheinlichere, obgleich man vorläufig an der Formel $2 Ag_3O_4 . AgNO_3$ festhalten müsse. Zum Schlusse der ersten Abhandlung wird darauf hingewiesen, dafs bei Constanz von Strom, Temperatur

und Zeit etc. ein Maximum der Concentration zu existiren scheint, mit dem ein Maximum der Bildung der schwarzen Verbindung zusammenfällt. Die unter diesen Bedingungen entstandene Verbindung scheint mehr oder minder zusammenzufallen mit einem Minimum der Geschwindigkeit der freiwilligen Zersetzung bezw. einem Maximum der Beständigkeit. Bei den Versuchen, deren Resultate in der zweiten Abhandlung mitgetheilt werden, wurde im Ganzen derselbe Apparat wie bei den ersten Versuchen verwendet, nur wurden die Röhren durch sorgfältige Einschliffe mit einander verbunden. Die U-Röhre mit der Substanz wurde in einem Bade von feinen Kupferfeilspänen erhitzt. Bei diesen neuen Versuchen fanden Verfasser bestimmt, dafs die schwarze Silberverbindung kein Constitutions- oder Krystallwasser enthält. Die Zersetzung des Körpers durch Hitze erfolgt bei ungefähr 50°, eine explosionsartige Zersetzung des Körpers erfolgt bei schnellem Erhitzen bei 70 bis 75°, doch ist die Explosionstemperatur, die aber jedenfalls unter 100° liegt, nicht genau festzustellen. Bei sehr schneller Zersetzung wird nicht immer das Maximum an überschüssigem Sauerstoff erhalten. Ferner ergaben neue Versuche wiederum, dafs der Körper bei gewöhnlicher Temperatur sich freiwillig an der Luft etwas zersetzt, mag man ihn aus concentrirten Lösungen (1000 g $AgNO_3$ pro 1 Liter) oder verdünnteren (100 g pro 1 Liter) herstellen, ob man neutralisirt oder nicht. Weitere ausführliche Analysen ergaben, dafs die Concentration der Silbernitratlösung keinen oder doch nur einen sehr kleinen Einflufs auf die Zusammensetzung des entstehenden schwarzen Körpers hat; jedoch empfehlen Verfasser als für die Herstellung des schwarzen Körpers geeignetste Concentration 200 g $AgNO_3$ pro 1 Liter. Die Menge des abgeschiedenen schwarzen Körpers (berechnet auf das abgeschiedene Silber an der Kathode) ist auch bei den Concentrationen 200 und 100 g $AgNO_3$ pro 1 Liter etwas geringer (83,5 bezw. 83,3 Proc.), als der Theorie (87,6 Proc.) entspricht. Verfasser fanden, dafs bei langsamer Zersetzung durch Erwärmen von den fünf Atomen überschüssigem Sauerstoff zwei oder drei Atome relativ leichter abgegeben werden, als die übrigen; in Folge dessen würde die Verbindung vielleicht eine der folgenden Structuren besitzen: $3Ag_2O_2 . 2O . AgNO_3$ oder $3Ag_2O_2 . AgNO_5$. Letztere Formel würde einer freien Säure



entsprechen.

J. B. Senderens. Action de l'hydrogène sur les solutions de nitrate d'argent. Purification de l'hydrogène[1]). — Während einige Autoren behaupten, daſs Silbernitratlösungen durch Wasserstoff reducirt werden, leugnen dies andere. Zu den Versuchen wurde besonders gereinigter Wasserstoff und krystallisirtes, neutral reagirendes, chemisch reines Silbernitrat verwendet. (Geschmolzenes Silbernitrat wirkt auf Lackmus alkalisch in Folge eines geringen Gehaltes an Silberoxyd.) In die kochenden Silbernitratlösungen, welche 8,5 bis 34 g $AgNO_3$ im Liter enthielten, wurde ein langsamer Strom von Wasserstoff eingeleitet, während in einem Vergleichskolben die Silbernitratlösung nur gekocht wurde. Alsbald bildete sich an der Stelle, wo das Gaszuleitungsrohr in die Flüssigkeit eintauchte, ein Silberspiegel, und gleichzeitig trübte ein grauer Niederschlag die Flüssigkeit, der sich bald am Boden des Kolbens sammelte. Gleichzeitig reagirte das Filtrat vom ausgeschiedenen Silber sauer und zwar ist der Säuregehalt um so gröſser, je concentrirter die Silbernitratlösung war und je länger der Wasserstoff einwirkte. Der Säuregehalt entspricht der Menge des ausgeschiedenen Silbers. In dem Vergleichskolben dagegen war weder ein Niederschlag vorhanden, noch reagirte der Inhalt desselben sauer. Auch in der Kälte (12 bis 15°) werden sowohl neutralisirte, wie schwach alkalische Lösungen von geschmolzenem Silbernitrat reducirt, doch ist die Einwirkung auch hier um so geringer, je verdünnter die Lösung ist. Es entsteht neben einer Ausscheidung des Silbers auch eine saure Reaction, die jedoch bei sehr verdünnten Lösungen (mit 8,5 g $AgNO_3$ pro 1 Liter) nach 70stündigem Einleiten in eine alkalische Lösung von geschmolzenem Silbernitrat noch nicht eintrat. Bei der Reduction bildet sich kein Nitrit, wohl aber eine geringe Menge Ammoniak. — *Reinigung des Wasserstoffs.* Die Waschvorrichtungen für den Wasserstoff waren bei einigen der früheren Arbeiten anderer Forscher nicht hinreichend und mögen hierauf, wie zum Theil auch auf die zu kurze Einwirkungszeit, sowie das Hinzufügen von zu viel Säure zur Silbernitratlösung, die widersprechenden Angaben in der Literatur beruhen. Verfasser reinigte seinen Wasserstoff durch Waschen mit je einer sauren und alkalischen Permanganatlösung; daran schloſs sich ein U-Rohr mit Baumwolle und an dieses eine Waschflasche mit Silbernitratlösung, in der ein schwarzer Niederschlag entstand, während der Niederschlag, der bei den Versuchsflaschen entstand, anfangs grau war,

[1]) Bull. soc. chim. [3], 15, 991—997.

später aber gleichfalls schwarze Spuren zeigte. Wurde aber zwischen das U-Rohr mit Baumwolle und die erste Versuchsflasche eine Schicht auf Rothgluth erhitzten Kupfers eingeschaltet, so blieb der Silberniederschlag immer grau. Ebenso waren die Niederschläge bei der Anwendung von elektrolytisch dargestelltem Wasserstoff.

H. O. Hofmann. Einfluſs des Waschens mit Wasser auf Chlorsilber in gerösteten Erzen[1]. — Wenn chlorirend geröstete Silbererze mit Natriumhyposulfitlösung behandelt werden, so nimmt der Silbergehalt der letzteren ab, wenn man das geröstete Erz längere Zeit mit der Lösung in Berührung läſst. Im Hinblick auf eine über den Grund dieser Erscheinung zwischen Morse[2] und L. D. Godshall[3] geführte Discussion theilt der Verfasser einige von A. H. Dubois, C. H. Aaron und Gmehling ausgeführte Versuche mit, welche beweisen, daſs Metallsulfide, insbesondere Schwefelzink, wie sie auch in den gerösteten Erzen noch vorhanden sind, einer Auflösung von Chlorsilber in Natriumhyposulfit das Silber entziehen können. Daher wurde z. B. quarzigen Silbererzen das Silber nach beendigter Röstung vollständig entzogen, wenn man das Röstgut in Stückform extrahirte; im entgegengesetzten Falle, wenn man das Röstgut fein pulverte, dauerte die Filtration so lange, daſs die noch vorhandenen Metallsulfide das gelöste Silber zum Theil wieder ausfällten.

M. Chiskashige. Quecksilberperchlorat[4]. — Die Verbindung wird gewonnen, wenn Quecksilberoxyd so lange mit wässriger Ueberchlorsäure behandelt wird, bis eine Trübung eintritt. Die Krystalle (schlanke, rechtwinklige Prismen) sind leicht zerflieſslich und schmelzbar und müssen daher mit Vorsicht getrocknet werden. Der im Wasser und beim Trocknen leicht eintretende Verlust von Säure verursacht die Entstehung eines basischen Salzes. In Alkohol bleibt weiſses, basisches Salz ungelöst, das in Wasser sich unter Abscheidung von Quecksilberoxyd zersetzt. In wässriger Quecksilberperchloratlösung erzeugt Alkohol einen orangenen, hauptsächlich aus Quecksilberoxyd bestehenden Niederschlag. Die Zusammensetzung des Salzes fand Verfasser zu $Hg(ClO_4)_2 . 6 H_2O$, während Sertulla kein Wasser fand. Das Quecksilber wurde bei der Analyse als Sulfid gefällt und aus dem Filtrat die Ueberchlorsäure als Kaliumsalz abgeschieden. Das

---

[1]) Ref. Chemikerzeit. Rep. 20, 185. — [2]) Daselbst 19, 286. — [3]) Daselbst 20, 123. — [4]) Ref. Chem. Centr. 67, I, 889—890: nach Journ. of the College of Science Imperial University. Japan 9, I, 77—84.

Quecksilberperchlorat schmilzt in trockner Luft bei etwa 34°; bei 120° entweichen weifse Dämpfe von Wasser und Ueberchlorsäure, bei 150° bildet sich nach längerer Zeit eine weifse, amorphe Masse, die erst in starker Hitze zerfällt und in Wasser sich in Quecksilberperchlorat und Quecksilberoxyd spaltet. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach der Formel: $3[Hg(ClO_4)_2 . 6H_2O] = O_2Hg_3(ClO_4)_2 + 4HClO_4 + 16H_2O$. Schüttelt man Quecksilberperchlorat mit Quecksilber, so entsteht die Verbindung $(HgClO_4)_2, 4H_2O$ (Roscoe giebt $6H_2O$ an). Das Salz hat keinen Schmelzpunkt, da die Krystalle bei 100° krepitiren, trotzdem aber noch vollkommen löslich sind. Bei 150° werden die Krystalle undurchsichtig, indem sich nicht nur basisches Salz, sondern auch Perchlorat und Chlorid bildet. Bei 200° entweichen weifse, chloridhaltige Dämpfe. Bei weiterem Erhitzen wird das Salz immer basischer, der in Wasser unlösliche Theil immer gröfser und röther, bis bei 444° ein langsamer Zerfall eintritt.

P. Jannasch. Ueber eine empfindliche Form der Quecksilberjodidreaction [1]). — Das auf Kupfer niedergeschlagene Quecksilber bringt man in einen Reagircylinder, welchen man alsdann zur Capillare auszieht. In der letzteren schlägt sich beim Erhitzen das Quecksilber nieder; sprengt man nunmehr den Boden des Reagircylinders ab und läfst Joddämpfe auf das Quecksilber einwirken, so gelingt noch der Nachweis von 0,0005 g dieses Metalles. Noch empfindlicher erweist sich folgende Versuchsanordnung, welche den Nachweis von 0,00001 g Quecksilberchlorid erlaubt; man bringt den Kupferstreifen, welcher das Quecksilber enthält, auf ein Uhrglas, legt daneben ein Körnchen Jod, bedeckt mit einem Uhrglas und beobachtet nach 5 bis 10 Minuten um das Kupferblech herum den Beschlag von Quecksilberjodid.

Maurice François. Action de la chaleur sur l'iodure mercureux [2]). — Im Gegensatz zu früheren Autoren, welche die Zersetzung des Quecksilberjodürs durch Erwärmung bei Anwesenheit von Luft ausführten, hat der Verfasser diese Reaction im Vacuum untersucht. Unter diesen Bedingungen zersetzt sich das Quecksilberjodür beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt zum Theil in Quecksilber und Quecksilberjodid. Die Menge des abgeschiedenen Quecksilbers steigt mit der Temperatur; bei 300° hört die Zersetzung auf, sobald 100 Theile des geschmolzenen Salzgemenges 36,5 Theile Quecksilberjodid enthalten. Die Reaction ist daher auch

---

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 12, 143. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 876; Compt. rend. 122, 190.

umkehrbar. Die Angaben über den Schmelz- und Siedepunkt des Quecksilberjodürs sind also ungenau, da das Salz sich schon beim Schmelzen zersetzt. Dagegen verändert ein Gemenge von 2 Mol. Quecksilberjodid und 1 Mol. Quecksilberjodür beim Schmelzen seine Zusammensetzung nicht.

M. François. Ueber Quecksilberjodür[1]). — Einwirkung von Anilin auf Quecksilberjodür. Die zersetzende Einwirkung des Anilins auf Quecksilberjodür findet in der Kälte zunächst nur langsam, bei höherer Temperatur aber schnell statt; es scheidet sich dabei Quecksilber ab, während Quecksilberjodid in Lösung geht. Enthält die Anilinlösung eine bestimmte Menge Jodid, z. B. beim Kochen (182°) 26,35 g auf 100 g Anilin, so hört die zersetzende Wirkung des Anilins auf. Wird umgekehrt zu einer Lösung von Quecksilberjodid in Anilin Quecksilber zugesetzt, so wird das Jodid zu Jodür reducirt, sobald die Lösung mehr als 26,35 g Jodid auf 100 g Anilin enthält und die Reduction hört auf, sobald der Jodidgehalt auf diese Menge gesunken ist. Diese mehr als 26 g Jodid in 100 g Anilin enthaltende heifse Lösung löst beträchtliche Mengen Jodür, aus dessen gesättigter Lösung beim Abkühlen nicht unter 50° das reine Jodür wieder auskrystallisirt, während bei niedrigerer Temperatur sich den Jodürkrystallen die Verbindung $Hg J_2 (C_6 H_5 . N H_2)_2$ beimischt. Bei der *Einwirkung von Phenol* auf Quecksilberjodür zeigen sich dieselben Erscheinungen wie beim Anilin. 2,75 g Quecksilberjodid auf 100 g Phenol wurde als diejenige Menge erkannt, bei welcher beim Kochen des Phenols mit Jodür keine Zersetzung des letzteren zu Metall und Jodid mehr stattfindet und bei der umgekehrt keine Reduction des Jodids zu Jodür bei Gegenwart von Quecksilber mehr eintritt.

Seihachi Hada. How mercurous and mercuric salts change into each other[2]). — Auch bei Abwesenheit von reducirenden oder oxydirenden Mitteln dissociiren sich Mercurosalze in Quecksilber und Mercurisalze und umgekehrt verbinden sich unter ähnlichen Bedingungen Mercurisalze mit Quecksilber zu Mercurosalzen. Die Zersetzung der Mercurosalze zu Mercurisalzen und Quecksilber nimmt mit der Temperatur zu, sie schreitet jedoch nur so lange fort, als das freigemachte Quecksilber entfernt wird. Umgekehrt verbinden sich Quecksilberoxydsalze nur dann vollständig mit Quecksilber zu Oxydulsalzen, wenn Quecksilber im

[1]) Ref. Chem. Centr. 67, I, 470; nach J. Pharm. Chim. [6] 3, 49—53. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 1667—1678.

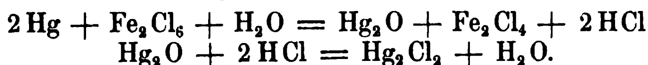
Ueberschufs vorhanden, die Temperatur niedrig und das entstehende Oxydulsalz (wie z. B. das Chlorür) unlöslich ist. Die Dissociation von Mercurosalzen in Quecksilber und Mercurisalze bei Gegenwart von Wasser erfolgt nicht nur beim Erhitzen, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur durch Licht. Einige Mercurosalze werden erst oxydirbar durch Licht bei Gegenwart von Wasser, wenn die Temperatur bedeutend über 100° steigt. Mercuronitrat wird bei Gegenwart von Wasser von selbst in Mercurisalz verwandelt. Aufserdem wird, wenn man das Mercuronitrat einige Stunden auf 150° erhitzt oder bei gewöhnlicher Temperatur im starken Tageslicht, eine reichliche Menge von Mercurisalz ohne Abscheidung von Quecksilber gebildet, wobei das Mercuronitrat in Mercurinitrit und -nitrat unter Bildung von Spuren von salpetriger Säure umgewandelt wird. Im Einzelnen ist für die verschiedenen Salze Folgendes bemerkenswerth: Wenn man eine Lösung von Mercurinitrat einige Zeit mit einem reichlichen Ueberschufs von Quecksilber schüttelt, so wird es vollständig in Mercuronitrat verwandelt. Letzteres ist, wenn es frei von Mutterlauge ist, ein beständiges Salz, das auch an der Luft, wenn es nicht starkem Sonnenlicht ausgesetzt wird, unverändert bleibt. In Lösung ist es, falls es frei von salpetriger Säure ist, in einer geschlossenen Flasche beim Aufbewahren in der Dunkelheit beständig. Normales Mercuronitrat, welches frei von saurer Mutterlauge ist, wird durch Wasser unter Bildung von basischem Mercuronitrat zersetzt, das unter der Mutterlauge, auch wenn es einige Stunden erhitzt wird, in einer geschlossenen Flasche beständig ist, nicht aber bei Einwirkung von starkem Licht. Beim Erwärmen im Wasserbade in wässriger Lösung an der Luft oder im Kohlensäurestrome, für sich oder bei Gegenwart von etwas Salpetersäure, verwandelt sich Mercuronitrat zu $^1/_3$ in Mercurinitrat und zu etwa $^1/_8$ in metallisches Quecksilber, welches sich verflüchtigt. Beim Erhitzen einer Mercuronitratlösung in Sauerstoffatmosphäre auf 150° in einem geschlossenen Rohre findet eine theilweise Oxydation durch Sauerstoffabsorption statt. Bei Gegenwart von 1 procentiger Salpetersäure in Kohlensäureatmosphäre findet unter ähnlichen Verhältnissen eine reichliche Bildung von Mercurinitrat und gleichzeitige Bildung von etwas salpetriger Säure statt. Bei andauerndem Erhitzen auf 20 bis 50° im Kohlensäurestrome, am Rückflufskühler, in geschlossener Flasche mit oder ohne Säurezusatz werden nur Spuren oder sehr geringe Mengen Oxydsalz gebildet. Die Bildung von Oxydsalz wird begünstigt, wenn das event. gebildete Quecksilber durch einen Gas-

strom weggeführt wird. Bei der Bildung von Oxydsalz spielt die Oxydation durch die Luft keine merkliche Rolle, sie ist nahezu dieselbe bei Gegenwart von Wasser, im Kohlensäurestrome oder an der Luft, dagegen in Quecksilberatmosphäre bei Quecksilberabschlufs am geringsten, da hierdurch ein Verdampfen des gebildeten Quecksilbers unmöglich ist. Beim Stehen in offener oder verschlossener Flasche in 1 procentiger Salpetersäurelösung im Sonnenlicht wird viel Oxydsalz gebildet und zwar unter gleichzeitiger Reduction von Salpetersäure zu salpetriger Säure. Dagegen findet unter denselben Verhältnissen im Dunkeln selbst in 19 Tagen keine wesentliche Veränderung statt, auch nicht in einer Sauerstoffatmosphäre. Aehnlich wie die Nitrate verhalten sich die Sulfate und Phosphate des Quecksilbers. *Mercurosulfat* wird bei Einwirkung von starkem Licht grün und dann dunkelbraun unter Bildung von Mercurisalz und Quecksilber oder Hypomercurosalz. Beim mehrstündigen Erhitzen von Mercurosulfat mit Wasser bilden sich geringe Mengen basisches Salz, metallisches Quecksilber und freie Schwefelsäure. Beim Erhitzen in geschlossener Röhre im Sauerstoffstrome auf 150° wird in sechs Stunden nur wenig Oxydulsalz in Oxydsalz verwandelt. *Mercuroacetat* wird beim Kochen mit Wasser leicht dissociirt zu Mercurisalz und Quecksilber, das sich nicht nur theilweise verflüchtigt, sondern auch in Kügelchen am Boden des Gefäfses sammelt. Dabei scheidet sich aus der Lösung neben dem Oxydsalz beim Abkühlen noch Oxydulsalz und basisches Oxydulsalz ab. Mercuroacetat schwärzt sich am Licht unter Bildung von Oxydsalz, dagegen ändert es sich bei Lichtabschlufs nur wenig. Bei 150° in Sauerstoff im zugeschmolzenen Rohre bildet sich bei Gegenwart von Wasser Oxydsalz und ein wenig Quecksilber scheidet sich ab. *Mercurooxalat* zerfällt beim Erhitzen auf 100° theilweise in Oxydsalz und Quecksilber. *Mercurochlorid* erleidet beim Erhitzen im Wasserbade eine theilweise Dissociation in Oxydsalz und Metall, die bei Gegenwart von Salzsäure und Chlorkalium bedeutend stärker ist. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre mit Wasser in Kohlensäureatmosphäre auf 150° findet nur wenig Veränderung statt, dagegen wird bei Anwesenheit von Salzsäure und Kaliumchlorid etwas mehr Oxydulsalz in Oxydsalz und Metall dissociirt. Beim Erhitzen in Sauerstoff anstatt in Kohlensäure bildet sich unter denselben Verhältnissen nur wenig Metall, aber viel Oxydsalz. Bei Anwendung von Wasser allein bilden sich unter diesen Verhältnissen neben gelöstem Oxydsalz braune, glänzende Schuppen von Oxychlorid. Bei Anwendung von verdünnter Salzsäure oder

Kaliumchlorid und Sauerstoff wird viel Oxydsalz gebildet. Bei Anwendung des Kaliumchlorids wird die Lösung alkalisch und es findet eine starke Abscheidung von Quecksilber statt. Mercurooxyd zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Mercurioxyd und Metall, während es sich andererseits in trockner Luft selbst bei 0° schon wenig oxydirt. *Mercurocarbonat* zerfällt an der Luft in Kohlensäure, Metall und Mercurioxyd. *Mercurosulfid* ist nicht bekannt; die in Mercuronitratlösung durch Schwefelwasserstoff entstehende Fällung besteht aus Mercurisulfid und metallischem Quecksilber.

Raoul Varet. Loi des doubles décompositions entre le cyanure de mercure et les sels des métaux, alcalins et alcalinoterreux[1]). — Die Fluoride, Chloride, Sulfate, Nitrate, Carbonate, Acetate und Pikrate der Alkalien und Erdalkalien verursachen keine Doppelumsetzung mit dem Quecksilbercyanid. Bei den Bromiden findet nur eine schwache Einwirkung statt, während mit den Jodiden die Doppelumsetzung stattfindet unter Bildung von $HgCy_2 . MCy_2 . HgJ_2$. Ebenso findet mit den Sulfiden eine Doppelumsetzung statt. Die thermochemische Untersuchung führte zu folgenden Beziehungen: Es erfolgt eine mehr oder weniger vollständige Doppelumsetzung, wenn die Säure des zugefügten Salzes an Stelle der mit dem Quecksilber verbundenen Cyanwasserstoffsäure tritt. Im entgegengesetzten Falle findet keine merkliche Wechselwirkung zwischen den Säuren und Basen statt. Bei der Einwirkung der Sulfide werden 17,7 cal., bei derjenigen der Jodide 15,4 cal. frei.

P. Süfs. Einwirkung von Eisenchlorid auf Quecksilber[2]). — Beim $^1/_4$ stündigen Behandeln von 3 kg Quecksilber mit einer Lösung von 50 g krystallisirtem Eisenchlorid in 250 g Wasser zur Herstellung schwarzer Quecksilbersalbe bildet sich Quecksilberchlorür, dessen Bildung nach folgenden Gleichungen verläuft:



$$2Hg + Fe_2Cl_6 + H_2O = Hg_2O + Fe_2Cl_4 + 2HCl$$
$$Hg_2O + 2HCl = Hg_2Cl_2 + H_2O.$$

Fr. Factor. Neue Darstellung von Zinnober auf nassem Wege[3]). — Löst man so viel des Niederschlages, den Kalkwasser in einer Quecksilberchloridlösung erzeugt, in einer Natriumthiosulfatlösung, bis die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe angenommen hat, so scheidet sich beim vorsichtigen Erwärmen auf 70 bis 80°

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 399—400. — [2]) Ref. Chem. Centr. 67, II, 713; nach Pharm. Centrh. 37, 547—548. — [3]) Ref. Chemikerzeit. 20, Rep. 218; nach Pharm. Post 29, 322.

Schwefelquecksilber als feurig rothes Pulver aus. Setzt man dagegen das Auflösen des Niederschlages so lange fort, bis die Natriumthiosulfatlösung trübe wird, so scheidet sich beim Erwärmen schwarzes Schwefelquecksilber ab.

P. C. Rây. Ueber Mercuronitrit [1]). — Wenn man einen grofsen Ueberschufs Quecksilber auf einmal in ein Becherglas, in welchem man einen Theil Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,41 und drei Theile Wasser gemischt hatte, einträgt, so bilden sich unter schwacher Gasentwicklung gelbe Krystalle von Mercuronitrit, $HgNO_2 + {}^1/_2 H_2O$. Das Salz giebt die Reactionen der Quecksilberoxydulsalze und der Nitrite und zerfällt beim Verdünnen mit viel Wasser nach der Gleichung:



$$Hg_2(NO_2)_2 = Hg + Hg(NO_2)_2.$$

Seltene Erdmetalle.

T. L. Phipson. Ueber eine neue reiche Quelle der seltenen Oxyde von Thorium, Cerium, Yttrium, Lanthan, Didymium und Zirconium [2]). — Aus norwegischem Granit will der Verfasser durch Auslaugung mit Salzsäure und Zusatz von Oxalsäure zu den nahezu oder vollständig neutralisirten Lösungen gegen 2 Proc. seltener Erden in Form der Oxalate erhalten haben. Eine genaue Analyse der Erden fehlt, so dafs die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dafs das, was der Verfasser für seltene Erden ansieht, nur ein Gemenge der gewöhnlichen Bestandtheile der Silicatgesteine ist. Die angewandten Gesteine waren keine Zirkonsyenite.

O. Pettersson. *Beiträge zur Chemie der Elemente der seltenen Erden* [3]). — Um die seltenen Erden von einander zu trennen, kann man sich vielleicht der physikalischen Eigenschaften der Elemente oder ihrer sauerstofffreien Verbindungen bedienen und dadurch das erreichen, was bisher durch die Untersuchung der Sauerstoffverbindungen noch nicht gelungen ist. Zunächst wird nur eine Vorrichtung beschrieben, um durch Glühen der Oxyde im Chlorwasserstoffstrom in einer Röhre aus Kohle die Chloride zu sublimiren und so zu trennen. Aufserdem wird ein einfacher elektrischer Ofen zur Herstellung der Metallcarbide der seltenen Erden beschrieben.

---

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. **12**, 365; vergl. Chem. News **74**, 289. — [2]) Chem. News **73**, 145. — [3]) Ref. Zeitschr. physik. Chem. **19**, 169; nach Bih. t. k. Svenska Vet. Ak. Handl. 21, II, Nr. 1.

Henri Moissan. Darstellung und Eigenschaften des Cercarbids[1]). — Das Carbid, C_2Ce, wurde durch Erhitzen eines Gemisches von Cerdioxyd mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen dargestellt. Es bildet durchsichtige Krystalle vom spec. Gewicht 5,123 und wird ähnlich wie Urancarbid durch Wasser unter Bildung von wenig flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen und Entwicklung eines aus mehr als 70 Proc. Acetylen, ferner aus Aethylen und Methan bestehenden Gases zersetzt.

Eug. Demarcay. Ueber ein neues in den seltenen Erden enthaltenes dem Samarium nahe stehendes Element[2]). — Die Samariumerden wurden mehrfach aus rauchender Salpetersäure umkrystallisirt und es wurde dabei ein Nitrat erhalten, das weniger löslich ist, als das des Samariums und leichter löslich als das des Gadoliniums. Aus dem Nitrat wurde eine farblose Erde dargestellt, die auch farblose Salze giebt und sich von den anderen Erden, die farblose Salze geben, durch das Spectrum unterscheidet. Besondere Merkmale sind ferner geringe Basicität und ziemliche Löslichkeit des Kaliumdoppelsulfats (Unterschied vom Lanthan und Cer). Die Basicität ist aber gröfser als die des Ytterbiums. Am ähnlichsten ist das Oxyd dem des Samariums und des Gadoliniums, deren Spectrum aber ganz verschieden ist. Dem Oxyd wird vorläufig das Symbol Σ_2O_3 gegeben. Charakteristische Spectrallinien haben λ 4228,1, 4205,9, 4128,4, 3972,2, 3930,8, 3819,9. Dem Terbiumspectrum gehört keine von diesen Linien an. Möglicherweise ist dem Rohgadolinium noch ein drittes Element aufser dem Element Σ beigemengt.

P. Schützenberger und O. Boudouard. Untersuchungen über die in den Monazitsanden enthaltenen Erden[3]). — Durch Abscheidung als Sulfat wurde ein Gemenge von Yttererde nebst einer anderen Erde erhalten. Das Sulfat wurde in das Oxalat und dieses in das Nitrat übergeführt. Letzteres wurde mit Kaliumnatriumnitrat in einem Platintiegel geschmolzen. Die löslichen Nitrate wurden von den unlöslichen basischen Nitraten getrennt, die letzteren wurden in Sulfate übergeführt und mehrfach umkrystallisirt. Bei mehrfacher Wiederholung der Fractionirung durch Schmelzen der Nitrate und Umkrystallisiren der Sulfate gelang es, eine farblose, vielleicht neue Erde zu erhalten, deren Molekulargewicht um 102 schwankt.

---

[1]) Compt. rend. 122, 357—362. — [2]) Daselbst, S. 728—730. — [3]) Daselbst, S. 697—699.

Bor.

H. Moissan und H. Gautier. Bestimmung der specifischen Wärme des Bors [1]). — Für die Bestimmungen wurde das von Moissan dargestellte amorphe reine Bor angewandt. Die Bestimmungen erfolgten im Bunsen'schen Eiscalorimeter. Die specifische Wärme beträgt bei 50° 0,3066, bei 146° 0,3776, bei 213° 0,4333. Daraus würden sich die Atomwärmen zu 3,3772 resp. 4,153 und 4,766 ergeben. Würde man die Curve der Atomwärmen extrapoliren, so erhielte man bei 400° die Atomwärme 6,4, indessen würde die Extrapolation oder die directe Bestimmung für das Gesetz von Dulong und Petit ohne Bedeutung sein, da dasselbe nur für die Atomwärmen zwischen 0 und 100° aufgestellt worden ist.

Henri Moissan. Untersuchungen einiger Borverbindungen [2]). — Boreisen kann man durch Erhitzung von reducirtem Eisen in einem Strom von Borchlorid darstellen. Eisenchlorid verdampft und amorphes graues Boreisen bleibt zurück. Mit reinem Bor verbindet sich Schmiedeeisen unterhalb seines Schmelzpunktes, indem eine leichtflüssige, 8 bis 9 Proc. Bor enthaltende Legirung, die bei 1050° schmilzt, abfliefst. Steigt der Borgehalt auf 15 Proc., so schmilzt die Legirung schwieriger. Man erhitzt am besten im elektrischen Ofen fünf bis sechs Minuten mit einem Strome von 50 Volt und 300 Ampère. Bei zu hoher Temperatur bildet sich Borcarbid. Man isolirt das Boreisen durch Ausziehen des überschüssigen Eisens mit verdünnter Salzsäure. Boreisen hat die Formel BoFe, bildet gelblich graue Krystalle vom spec. Gewicht 7,15 bei 18°, ist an trockner Luft unveränderlich und bedeckt sich an feuchter Luft mit einem ockerigen Ueberzuge. Chlor greift die Verbindung bei Rothgluth unter Aufglühen an, Brom greift noch leichter an, Jod gar nicht. Wird die an einer Stelle erhitzte Verbindung in Sauerstoff gebracht, so verbrennt sie mit heller Flamme. Das amorphe Boreisen, welches bei der Einwirkung von Borchlorid auf reducirtes Eisen entsteht, wird von allen Reagentien stärker angegriffen, als das reducirte Eisen. Mit Schwefel reagirt das amorphe Boreisen bei 440°, das krystallisirte bei höherer Temperatur. Phosphor bildet bei Rothgluth Eisenphosphid und Borphosphid. Kaliumchlorat und Kaliumnitrat greifen das Boreisen oberhalb ihres Schmelzpunktes unter Auf-

[1]) Ann. chim. phys. [7] 7, 568—573. — [2]) Daselbst [7] 9, 272—286.

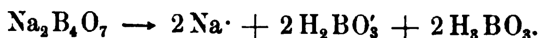
glühen an. Geschmolzene Alkalicarbonate und Aetzkali zersetzen die Verbindung sehr lebhaft, aber ohne Aufglühen. Säuren wirken nur bei höherer Temperatur auf die Verbindung ein. Nur Salpetersäure und Königswasser zersetzen sie lebhaft. Andere Verbindungen von Bor mit Eisen konnten bei höherer Temperatur nicht dargestellt werden. Mit Nickel und Kobalt vereinigt sich Bor im elektrischen Ofen oder in einem gewöhnlichen Windofen. Man erhält immer krystallinische Gufsstücke, die durch verdünnte Salpetersäure von den überschüssigen Metallen befreit werden. Borkobalt und Bornickel von den Formeln BoCo und BoNi bilden glänzende, mehrere Millimeter lange Nadeln, die Quarz etwas ritzen, magnetisch sind und bei 18° das spec. Gewicht 7,25 resp. 7,39 besitzen. Die Eigenschaften sind denen des Boreisens ähnlich. Mit Hülfe der drei Boride kann man leicht borärmere Legirungen darstellen, da das Bor ebenso wie das Silicium aus geschmolzenem Gufseisen den Kohlenstoff verdrängt. Borcarbid von der Formel Bo_6C erhält man durch Erhitzen von Bor im elektrischen Lichtbogen oder von einem Gemenge von Kohle mit Borsäure und Aluminiumsilicat im Lichtbogen oder durch Erhitzen von Bor im elektrischen Ofen in einem kleinen Kohletiegel auf 3500° oder beim Erhitzen von Boreisen in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen. Schöne Krystalle erhält man auch, wenn man im elektrischen Ofen in geschmolzenem Silber oder Kupfer ein Gemenge von amorphem Bor mit Zuckerkohle löst und die Metalle durch Salpetersäure auszieht. Um die Krystalle vom Graphit zu trennen, behandelt man sie mit einem Gemenge von concentrirter Salpetersäure und Kaliumchlorat und mit concentrirter Schwefelsäure. Das Borcarbid, Bo_6C, bildet glänzende schwarze Krystalle von dem spec. Gewicht 2,51. Es ist vielleicht etwas härter, wie Diamant, da es diesen nicht nur zu poliren, sondern auch sehr schön zu schleifen vermag. Es ist sehr beständig. Von Chlor wird es gegen 1000° angegriffen, von Brom und Jod gar nicht, von Sauerstoff gegen 1000°. Weder Schwefel, noch Phosphor, Stickstoff oder Säuren, einschliefslich der Flufssäure und der rauchenden Salpetersäure bei 150°, greifen die Verbindung an. Nur durch geschmolzenes Kali oder ein geschmolzenes Gemisch von Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat wird die Verbindung angegriffen.

H. Jay. Ueber die Verbreitung der Borsäure in der Natur[1]. — Die Gegenwart von Borsäure liefs sich in allen Pflanzen nach-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 33—39.

weisen. Die Asche der meisten Früchte enthält 1,5 bis 6,4 g Borsäure im Kilogramm. In der Asche der Gramineen fand sich nur $^1/_{20}$ Proc. Borsäure. Auch einige Proben Steinkohle und Seesalz, sowie das Seinewasser enthielten Borsäure. Dagegen enthält von thierischen Producten Milch und Blut keine Borsäure; wohl aber wurden in einem Liter Urin von Kühen 0,0086 und von Pferden 0,0075 g Borsäure gefunden.

L. Kahlenberg und O. Schreiner. Ueber Borsäure und ihre Salze [1]). — Man kennt in festem Zustande verschiedene Borsäuren, die normale Borsäure, H_3BO_3, und solche, die sich von dieser durch Austritt von Wasser ableiten. Auch sind Salze verschiedener Borsäuren in festem Zustande bekannt. Andererseits aber sind Unterschiede zwischen Boraten in wässriger Lösung *nicht* bekannt. Die Autoren haben deshalb den dankenswerthen Versuch gemacht, unter Anwendung der Hülfsmittel der modernen physikalischen Chemie etwas Licht in die Chemie der Borsäuren und ihrer Salze zu bringen. Zunächst konnte constatirt werden, dafs gleich viel Bor enthaltende Lösungen der Säuren H_3BO_3, HBO_2 und $H_6B_4O_9$ schon unmittelbar nach der Darstellung identisch sind. Sie enthalten sämmtlich in Lösung das so gut wie nicht ionisirte, normale Molekül H_3BO_3. Ebenso war eine aus 4 Mol. Borsäure und 2 Mol. Natriumhydroxyd hergestellte Lösung *sofort* identisch mit der äquivalenten Lösung von Borax. Setzt man zu je 1 Mol. Borax 2 Mol. Natriumhydroxyd, so entsteht dieselbe Lösung, als wenn man 4 Mol. Borsäure mit 4 Mol. Natriumhydroxyd versetzt. Die Lösung des metaborsauren Natrons ist identisch mit einer gleiche Mengen Natriumhydroxyd und Borsäure enthaltenden Lösung. Lösungen aus 1 Mol. Natriumhydroxyd und 1 Mol. Borsäure sind normal ionisirt in $Na^{\cdot} + H_2BO_3'$. Setzt man hierzu weitere Mengen Borsäure, so addirt sich diese theilweise zum Anion. Dem entsprechend enthalten concentrirte Boraxlösungen wesentlich die Ionen $Na^{\cdot}$ und $H_5B_2O_6'$, während in stark verdünnten Lösungen $Na^{\cdot}$, H_2BO_3' und H_3BO_3 vorhanden ist, so dafs 1 Mol. Borax in 6 Mol. zerfällt:



$$Na_2B_4O_7 \longrightarrow 2\,Na^{\cdot} + 2\,H_2BO_3' + 2\,H_3BO_3.$$

Die Lösungen des Salzes NaH_2BO_3 (identisch mit Lösungen von $NaBO_2$) reagiren zwar stark alkalisch, sie sind aber doch nur wenig hydrolysirt, wie die Bestimmung der Hydroxylionen mit Hülfe der Superoxydelektrode zeigte. Setzt man aber zu 1 Mol.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 547—568.

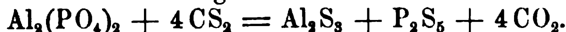
H_3BO_3 *mehr* als 1 Mol. NaOH, so bleibt der Ueberschufs des Natriumhydroxydes fast vollständig unverbunden, so dafs Ionen HBO_3'' nur sehr untergeordnet auftreten können. Diese Ergebnisse sind in voller Uebereinstimmung mit älteren thermochemischen Messungen Thomsen's. Im letzten Theile der Arbeit „Verbindungen der Borate mit mehrwerthigen Alkoholen" konnte nachgewiesen werden, dafs sich diese Alkohole, besonders Mannit, mehr oder weniger weitgehend an die Anionen der Borate addiren. Diese complexen Borsäuren sind zum Theil ziemlich starke Säuren und werden beim Verdünnen der Lösungen wieder hydrolysirt.

Aluminium.

Alfr. H. Bücherer[1]) machte in einer „*Aluminium aus Aluminiumsulfid*" betitelten Notiz darauf aufmerksam, dafs ihm die Priorität der Herstellung von Aluminium auf elektrolytischem Wege aus Aluminiumsulfid oder den Doppelsulfiden desselben zukomme[2]), und dafs die von Peniakoff[3]) vorgeschlagenen Herstellungsverfahren der letzteren nach seinen Erfahrungen undurchführbar seien.

Ch. Margot[4]) besprach in einer *Notiz über die galvanische Verkupferung von Aluminium* die von Neesen[5]) erhobenen Ansprüche auf die Priorität der Erfindung, dafs Aluminium sich nach vorhergehender Beizung mit einer corrodirenden Flüssigkeit galvanisch verkupfern läfst, und zeigte, dafs sein Verfahren wesentlich von dem Neesen'schen abweicht.

D. A. Peniakoff. Darstellung von Schwefelaluminium. D. R.-P. Nr. 87898.[6]) — Bei der Herstellung von *Schwefelaluminium* wurde bisher das Aluminiumsulfat verwendet[7]). An dessen Stelle lassen sich indefs auch die Manganate, Chromate und Phosphate des Aluminiums benutzen. Im letzteren Falle treten beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff folgende Reactionen ein:



$$Al_2(PO_4)_2 + 4\,CS_2 = Al_2S_3 + P_2S_5 + 4\,CO_2.$$

D. A. Peniakoff. Aluminiumsulfide. D. R.-P. Nr. 88840 und 89143 vom 11. Juni 1895[8]). — Nach dem *ersten* Patente sollen Doppelverbindungen des Schwefelaluminiums von anderen Schwefel-

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 667. — [2]) Vergl. D. R.-P. Nr. 63995 u. 68909. — [3]) D. R.-P. Nr. 86523. — [4]) Arch. ph. nat. [4] 1, I, 432. — [5]) Daselbst, S. 428; vergl. D. R.-P. Nr. 72773. — [6]) Ber. 29, Ref. 733. — [7]) Ber. 28, Ref. 483, D. R.-P. Nr. 79781. — [8]) Zeitschr. Elektrochem. 3, 201—203; s. auch Zeitschr. angew. Chem. 1896, 671—672.

metallen entstehen durch Behandeln von wasserfreier Thonerde mit Schwefelkohlenstoffdämpfen oder Schwefeloxykohlenstoff bei Gegenwart von sauerstoffreichen Salzen (z. B. Sulfaten, Phosphaten, Chromaten, Manganaten etc.) eines entsprechenden Metalles. Die erforderliche innige Mischung von Thonerde und Metallsalz wird erhalten durch Erhitzen von Thonerdesulfat mit Alkalichlorid, wodurch eine compacte, aber doch noch porös bleibende, für Gase leicht durchdringbare Masse erhalten und reine Salzsäure als Nebenproduct gewonnen wird. Die Mischung wird in luftdicht schliefsende Retorten gebracht und auf mehr oder minder hohe Temperatur erhitzt. An der Retorte befindet sich eine Tubulatur zur Einführung der sulfurirend wirkenden Dämpfe und eine andere zur Abführung der sich bildenden Dämpfe und Gase (Kohlensäure, Schwefel, Schwefelphosphid). Die im Retortenraum stattfindenden Reactionen lassen sich in folgender Weise ausdrücken: z. B. $Al_2O_3 + 3\,R_xSO_4 + 7{,}5\,CS_2 = Al_2S_3, 3\,R_xS + 7{,}5\,CO_2 + 12\,S$ u. s. w. Die sauerstoffreichen Salze werden gewählt, weil sie eine Menge verbrennungsfähigen Sauerstoff liefern, der bei seiner Verbindung mit dem Kohlenstoff sehr viel Wärme frei macht, so dafs die Hauptreaction thermochemisch sich bedeutend günstiger gestaltet. Die auf diesem Wege erhaltenen Doppelsulfide sind zur Elektrolyse direct verwendbar. — Das *zweite* Patent stützt sich auf die Doppelumsetzung zwischen wasserfreien Aluminiumsalzen und Alkali- oder Erdalkalisulfiden. Schmilzt man in einem Schmelztiegel ein wasserfreies Aluminiumsalz, z. B. Aluminiumchlorid, mit einem Schwefelalkali unter Anwendung eines Flufsmittels, z. B. eines Gemisches von Alkalichlorid und Fluorid, so entsteht Schwefelaluminium und daneben Alkalichlorid; nimmt man einen Ueberschufs von Schwefelalkali, so entstehen Doppelsulfide. Das erzeugte Schwefelaluminium kann im Bade selbst zu Aluminium reducirt werden, entweder durch den elektrischen Strom oder durch reducirende Gase. Das Bad mufs in letzterem Falle in dem Mafse mit den zur Wiederbildung des Schwefelaluminiums nothwendigen Elementen angereichert werden, als ersteres zu metallischem Aluminium reducirt wird. Die Anreicherung ist besonders leicht bei Verwendung von Fluoraluminium. Man setzt in diesem Falle Aluminiumsulfat und Kohlenstoff zum Bade hinzu; dadurch bilden sich wiederum Aluminiumfluorid und Schwefelalkali. Bei der elektrischen Darstellung wird nur das Aluminiumsulfid zerlegt und dient der hierbei frei werdende Schwefel neben dem einzuführenden Kohlenstoff mit zur Reduction des Alkalisulfats.

L. Bernegau[1]) berichtete über *Aluminium und seine Verwendung in der Technik;* er giebt eine Aufzählung der Anwendungsweisen des Aluminiums für militärische Ausrüstungszwecke. Eine den atmosphärischen Einflüssen widerstandsfähige Aluminiumbronze besteht aus Aluminium, Kupfer, Mangan und Wolfram. Abfälle von der Aluminiumbereitung werden in der Pyrotechnik verwendet; Aluminiumspäne gelangen im Brauereibetriebe als Klärmittel zur Verwendung. Aluminiumplatten für lithographische Zwecke werden nach Scholz in der Weise präparirt, daſs sie vor oder nach der Zeichnung durch Ueberwaschen mit Phosphorsäure oder Fluſssäure mit einem Ueberzug von wasserunlöslichen Aluminiumsalzen überzogen werden, welcher Wasser zurückhält und das Austreten der fetten Farbe verhindert. Das Aluminium besitzt stark reducirende Kraft und eine groſse Amalgamationsfähigkeit; es reagirt trocken auf verschiedene Quecksilberverbindungen, auf einzelne doch erst nach längerem Reiben; mittelst einer Sublimatpastille und nachherigem Anhauchen kann man auf Aluminiumplatten Zeichnungen anbringen. Die Reinheit des Aluminiums läſst sich dabei erkennen; je nach dem Eisengehalt ist nämlich das dabei gebildete Amalgam von weiſser Farbe mit einem Stich ins Graue oder Gelbliche. Aluminium amalgamirt sich auch mit noch flüssigem Zinkamalgam.

Henri Moissan. Recherches sur l'aluminium[2]). — Die bereits im Jahre 1895 vom Verfasser veröffentlichten Beobachtungen über das Aluminium, insbesondere über gewisse im Aluminium vorkommende Verunreinigungen, wie Kohlenstoff, Stickstoff, Natrium, sowie über die Analyse des Aluminiums und seiner Legirungen werden in einer ausführlichen Abhandlung zusammengestellt.

H. Moissan. Sur une nouvelle méthode de préparation des alliages[3]). — Wenn man auf ein Bad von flüssigem Aluminium ein Gemenge eines Metalloxyds mit Aluminiumfeilspänen schüttet, so wird durch die Verbrennung eines Theiles des Aluminiums eine so groſse Hitze erzeugt, daſs auch schwer reducir- und schmelzbare Metalle reducirt und mit dem Aluminium legirt werden. Die so erhältlichen Aluminiumlegirungen von Chrom, Nickel, Molybdän, Uran, Titan u. a. kann man benutzen, um diese zum Theil schwer zugänglichen Metalle z. B. mit Kupfer zu legiren, indem man aus den zunächst entstehenden aluminiumhaltigen Kupferlegirungen das Aluminium durch Einschmelzen mit Kupferoxyd entfernt.

---

[1]) Chem. Centr. 67, I, 581; nach Ber. pharm. Ges. Berlin, 6, 18. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 9, 337. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1283.

Charles Combes. Sur la préparation des alliages d'aluminium par voie de réaction chimique[1]. — Die von Moissan vorgeschlagene Methode, Legirungen schwer schmelzbarer Metalle mit Aluminium durch Einwirkung von überschüssigem Aluminium auf die betreffenden Oxyde darzustellen, hat verschiedene Nachtheile. Man hat starke Verluste an Aluminium, dessen Oxyd sich zudem wegen seiner Unschmelzbarkeit schlecht von der erhaltenen Legirung trennt. In denjenigen Fällen, wo die thermochemischen Verhältnisse es zulassen, stellt man daher zweckmäfsig derartige Legirungen dar durch Einwirkung von Aluminium auf Metallsulfide oder Chloride, wobei Aluminiumsulfid beziehungsweise Chlorid gebildet wird. Beispielsweise schmilzt man Schwefelnickel (Nickelstein) und Aluminium zusammen und erhält unter Feuererscheinung Legirungen mit einem bis zu 20 Proc. steigenden Nickelgehalt. Wirft man Stücke von wasserfreiem Manganchlorür in geschmolzenes Aluminium, so destillirt Aluminiumchlorid, das in einer Vorlage verdichtet werden kann, ab; die Legirung von 4 Proc. Mangan ähnelt im Aussehen dem Spiegeleisen. Das ganz ebenso dargestellte Chromaluminium ist krystallinisch und bei einem Gehalt von 13 Proc. Chrom pulverisirbar.

Charles Margot. Gefärbte Aluminiumlegirungen[2]. — Hunt und Roberts-Austen haben eine Legirung aus 78 Thln. Gold und 22 Thln. Aluminium hergestellt, welche Purpurfarbe und rubinartigen Glanz besitzt. Wegen ihrer Sprödigkeit kann die Legirung für Bijouterien oder Münzen keine Verwendung finden. Auch mit gewissen weifsen Metallen giebt Aluminium farbige Legirungen. Die Legirungen mit Zink, Zinn und Silber sind weifs, dagegen die mit Platin, Palladium, Kobalt und Nickel farbig. Man stellt letztere Legirungen durch Zusammenschmelzen der Metalle in einem Gasofen her. Bei heller Rothgluth findet eine lebhafte Reaction unter Wärmeentwicklung statt, so dafs auch die schwer schmelzbaren Metalle sich legiren. Die Legirung aus 28 Thln. Aluminium und 72 Thln. Platin ist goldgelb und nimmt bei Veränderung der Zusammensetzung einen Stich ins Violette, Grüne oder Kupferrothe an. Die Legirung ist spröde und krystallinisch. Die goldgelbe Legirung ist ziemlich beständig. Die anderen zerfallen nach wenigen Stunden zu Pulver. Aehnlich ist die Legirung von Aluminium mit Palladium. Legirungen von 20 bis 25 Thln. Aluminium mit 75 bis 80 Thln. Kobalt haben gelbe Farbe, sind krystallinisch, spröde und so hart wie gehärteter

[1] Compt. rend. 122, 1482. — [2] Arch. ph. nat. [4] 1, 34—38.

Stahl; sie zerfallen nach einigen Tagen zu violettem Pulver. Eine Legirung aus 18 Thln. Aluminium und 82 Thln. Nickel hat strohgelbe Farbe, die Härte von gehärtetem Stahl und nimmt sehr schöne Politur an. Die Legirung ist beständig, nicht spröde und hat einen ähnlichen Bruch wie Stahl oder Glockenbronze. Wegen der Wärmeentwicklung bei der Bildung hält der Verfasser diese Legirungen für Verbindungen. Die Färbungen werden vielleicht durch kleine Mengen Thonerde verursacht, wiewohl letztere nicht nachweisbar ist.

Fr. Krupp in Essen a. d. Ruhr. Verfahren zur Desoxydirung sauerstoffhaltiger Metalle oder Metalllegirungen. D. R.-P. Nr. 86 607 vom 5. März 1895 [1]). — Die Desoxydation von Metallen oder Legirungen wird dadurch bewirkt, dafs neben einem der zu diesem Zweck geeigneten Metalle, wie Aluminium, Magnesium, Mangan, ein Metalloid wie Silicium und Bor eingeführt wird. Bei geeignetem Verhältnifs von Metalloid zu oxydirbarem Metall wird dann bei dem Desoxydationsprocefs eine leicht flüssige Schlacke ausgeschieden. Für Stahlgüsse ist z. B. die folgende Legirung geeignet: Aluminium 5 Proc., Mangan 10 Proc., Silicium 10 Proc., Eisen 75 Proc.; Mangan und Silicium wurde in Form von Ferromangan bezw. Ferrosilicium angewandt.

La Société Néo-Metallurgie Marbeau, Chaplet & Co., Paris. Darstellung von Legirungen. E. P. Nr. 7847 vom 19. April 1895 [2]). — Man gewinnt Legirungen von schwer schmelzbaren Metallen, wie Chrom, Wolfram, Molybdän mit Nickel, Kobalt, Mangan, Eisen, Kupfer, Aluminium u. a., wenn man die letztgenannten Metalle mit den Oxyden der schwer schmelzbaren Metalle und Kohle im elektrischen Ofen schmilzt. Man kann natürlich auch beide zu legirende Metalle als Oxyde mit Kohle im elektrischen Ofen reduciren oder das schwer schmelzbare Metall in Pulverform dem geschmolzenen Metall zusetzen.

Henri Gautier. Sur les alliages métalliques [3]). — Es werden in gleicher Weise die Legirungen von Zink und Silber, Cadmium und Silber, Zinn und Silber, Kupfer und Nickel, Antimon und Silber untersucht. Während im Allgemeinen der Schmelzpunkt durch die Einführung kleiner Mengen eines hoch schmelzenden in ein niedriger schmelzendes Metall zunächst fällt, steigt der Schmelzpunkt des Zinks bezw. Cadmiums sofort durch Einführung auch kleiner Mengen von Silber. Dieses Verhalten wird erklärlich

---

[1]) Ref. Ber. **29**, 523. — [2]) Ref. Chemikerzeit. **20**, 768. — [3]) Compt. rend. **123**, 172.

durch die Annahme, dafs, ähnlich einigen Salzen ($NaCl + AgCl$ ist isomorph mit $NaCl$), auch gewisse Metalle sich zu Verbindungen zu vereinigen vermögen, die mit einem der Metalle isomorph sind. — Der Verlauf der Curve bei den Nickel-Kupferlegirungen deutet eine Verbindung $CuNi$ an; dagegen liegen die Schmelzpunkte aller Antimon-Silberlegirungen unter dem Schmelzpunkt des Silbers, ein Zeichen, dafs diese Metalle sich nicht verbinden.

Henri Gautier. Sur la fusibilité des alliages métalliques [1]. — Die Schmelzpunkte der Legirungen von Zinn und Nickel, Zinn und Aluminium, Aluminium und Silber, sowie Aluminium und Antimon mit wechselndem Gehalt der beiden Componenten wurden mit Hülfe des Le Chatelier'schen Thermoelements bestimmt; aus dem Verlauf der Schmelzpunktscurven ist ersichtlich, dafs der Zusammensetzung Ni_3Sn_2, $SnAl$ oder Sn_3Al_2, Ag_2Al und $SbAl$. Maxima des Schmelzpunkts entsprechen; dieser Umstand spricht nach Ansicht des Verfassers dafür, dafs diese Formeln die chemische Verbindungsform der genannten Metalle darstellen. — Bei den Antimon-Aluminiumlegirungen ist bemerkenswerth, dafs die Legirung von 2 Proc. Antimon auf 100 Thle. Aluminium bereits einen höheren Schmelzpunkt hat als das Aluminium; bei den antimonreichen Legirungen ist das in erhöhtem Mafse der Fall. — Der Schmelzpunkt des Antimons liegt nicht bei 430°, wie in den Handbüchern der Chemie steht, sondern bei 632°.

J. C. Bull und R. E. M. Lagerwall. Herstellung von Legirungen. E. P. Nr. 10671 vom 29. Mai 1895 [2]. — Die Blei, Antimon, Zinn etc. enthaltenden Lagermetalle werden in ihrer Härte verändert durch Zusatz von wenig Quecksilber, das als Blei oder Zinnamalgam eingeführt wird.

Göttig in Wilmersdorf bei Berlin. Brünirungsverfahren für Aluminium (D. R.-P. Nr. 86610 vom 1. September 1894, Cl. 48) [3]. — Das Aluminium wird mit Ammoniak oder einem Gemenge von Ammoniak und Ammoniaksalzen behandelt. Hierdurch wird nur Aluminium gelöst, während in ihm vorhandenes Silicium, Eisen u. dergl. ungelöst zurückbleibt und eine dunkle widerstandsfähige Färbung abgiebt.

J. L. Kessler, Paris. Aluminiumsalze (E. P. Nr. 1419 vom 21. Januar 1895) [4]. — Eisenfreie, weifse Aluminiumsalze werden erhalten, indem man das in der thonerdehaltigen Lösung befindliche Eisen durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure oder ein

---

[1]) Compt. rend. 123, 109. — [2]) Ref. Ber. 29, 927. — [3]) Ber. 29, Ref. 605. — [4]) Chemikerzeit. 20, 522.

Sulfit reducirt oder etwas Säure in der Lösung läfst. Sodann versetzt man mit einer dem vorhandenen Eisen äquivalenten Menge einer phosphorsäurehaltigen Verbindung und fällt die Thonerde durch eine geeignete Base, wie Magnesia, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat oder -bisulfit oder ein Alkali- oder Magnesiumbicarbonat.

H. F. Hunt and L. J. Steele. Notes on the spontaneous oxidation of aluminium in contact with mercury [1]). — Verfasser beobachteten die Entstehung einer weifsen, sehr leichten und zerbrechlichen Substanz bei der Berührung von Handelsaluminium mit unreinem Quecksilber. Die Substanz bildete sich namentlich an Kanten, Ecken und längs Schrammen stärker und schneller als an anderen Stellen. Eigenthümliche Bewegungen begleiteten das Wachsthum derselben. Verfasser fanden, dafs sich die Substanz unter folgenden Verhältnissen bildet: 1. Beim Stehen von Aluminium in Quecksilber, und zwar auch an allen Theilen, die nicht direct in Verbindung mit dem Quecksilber sind. 2. Beim Untertauchen in unreines Quecksilber, jedoch weniger stark als wie im vorigen Falle. 3. Beim Ersatz des unreinen durch destillirtes Quecksilber unter den Verhältnissen wie bei 1. nur in ganz geringer Menge (beim Untertauchen wie bei 2. bildet sich die Substanz überhaupt nicht). 4. Beim Amalgamiren von Aluminium bei Gegenwart von Cyankalium, oder Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure oder Natriumamalgam. Der dicke Ueberzug war jedoch in diesem Falle gleichmäfsiger. — Unter dem Mikroskop erschien die Substanz aus einer anscheinend homogenen, dendritischen Masse zu bestehen. Schon kurz nach der Bildung der Substanz zeigte die Oberfläche des Aluminiums nach dem Abreiben unter dem Mikroskop Narben. Bei Handelsaluminium mit etwas Eisen bildete sich die Substanz schneller, als bei reinem. Die Substanz, welche vor dem Glühen in verdünnten Säuren löslich, nach dem Glühen aber auch in concentrirten Säuren unlöslich ist, besteht nach der Analyse vor dem Glühen aus $Al_2(OH)_6$, nach dem Glühen aus Al_2O_3. Unter Oel entstand die Substanz nicht. Auf mit Natriumamalgam geriebenem Aluminium bildet sie sich in Sauerstoff nicht schneller als in Luft, unter Wasser aber stark unter Entwicklung von Wasserstoff bei amalgamirtem Aluminium. Es werden dann weitere Beobachtungen aus der Literatur über diese Oxydation mitgetheilt, die zuerst von Carl Jehn und H. Hinze [2]) beschrieben wurde, ferner über

[1]) Soc. chem. Ind. J. 15, 849—850. — [2]) Ber. vom 12. Novbr. 1874.

die Verwendung von Aluminiumamalgam als Reductionsmittel. Nach Hinze[1]) und Verfassern bildet sich die Verbindung nicht in trockner Luft und scheint sie einer galvanischen Einwirkung auf das Wasser ihre Entstehung zu verdanken; hierfür spricht auch die schnellere und stärkere Bildung an den Ecken, Kanten und längs den Schrammen. Es werden dann noch weitere Beobachtungen Anderer über Oxydation von Aluminium (namentlich durch Meerwasser) mitgetheilt bei Verwendung desselben in der Praxis, wo sich Legirungen von Aluminium mit Mangan, Titan, Neusilber u. s. w. besser bewähren. Desgleichen werden in der Discussion von anderer Seite noch zahlreiche Beobachtungen mitgetheilt über die Zerstörung von Aluminium, durch Säuren, Salze u. s. w.

Christian Göttig. Ueber das Verhalten des Aluminiums zu Ammoniumverbindungen und ein hierauf begründetes Verfahren zur chemischen Veränderung der Oberfläche des käuflichen Aluminiums[2]). — Verfasser hat eine Veränderung der Oberfläche des Aluminiums, welche begleitet ist von einer bräunlichen Färbung des Metalles, dadurch erzielt, dafs er im Ammoniak in bestimmten Concentrationen ein Lösungsmittel für das Aluminium fand, welches das Silicium nur wenig angriff, und dafs er durch Anwendung von löslichen Salzen zugleich mit Ammoniak bezw. von Gemischen von gelösten Ammoniaksalzen und Ammoniak auch eine Abscheidung von Eisen, sowie eine schnellere Lösung von Aluminium bewirken konnte. Die Art dieser Einwirkungen auf das Aluminium ist folgende: 1. Wässriges Ammoniak übt in 10 proc. Lösung kaum einen sichtbaren Einflufs aus, dagegen zeigt sich bei erheblicher Verdünnung nach gewisser Einwirkungsdauer eine Entwicklung von Wasserstoff, deren Stärke von der Qualität und Quantität der Nebenbestandtheile des Aluminiums und der Concentration der Lösung abhängig ist, die aber bei einem Ammoniakgehalt von $^1/_{40}$ Proc. noch recht lebhaft ist, während das Metall zunächst in Lösung geht, dann aber sich in weifsen Flocken von Thonerdehydrat, $Al_2(OH)_6$, abscheidet. Wie sich aus der Gewichtsabnahme des Aluminiums und der entwickelten Wasserstoffmenge ergab, werden durch 1 Atom Aluminium dabei 3 Atome Wasserstoff in Freiheit gesetzt. Das gebildete Ammoniumaluminat bleibt zunächst in Lösung, zersetzt sich aber allmählich schneller beim Kochen in Ammoniak und Thonerdehydrat. 2. Durch Ammoniaklösung bei Gegenwart von Ammoniumsalzen vollzieht

[1]) Dingl. pol. J. 227, 277. — [2]) Ber. 29, 1671—1673.

sich die Veränderung des Aluminiums bedeutend schneller und im Allgemeinen in hellerer Farbentönung, als bei alleiniger Verwendung von Ammoniak. Der Vorgang geht in diesem Falle ohne oder doch fast ohne Wasserstoffentwicklung von Statten, während Aluminium und Eisen sich als $Al_2(OH)_6$ und $Fe_2(OH)_6$ abscheiden. Das Verfahren ist durch D. R.-P. Nr. 86610 geschützt.

Arthur Rosenheim. Ueber die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren. II. Mittheilung. Zur Kenntnifs der Thonerde-, Chrom- und Eisenalkalioxalate. Die Ueberführungszahlen und die äquivalente Leitfähigkeit der complexen Oxalate [1]). — Bei der Bildung complexer Säuren scheint der Grad der Acidität des in das complexe Anion eintretenden Oxyds seinen Einflufs auf die Beständigkeit der complexen Säure auszuüben. Um dies zu prüfen, wurden die complexen Oxalate untersucht, in welchen die Sesquioxyde des Aluminiums, Chroms und Eisens enthalten sind. Es wurde durch Absättigung von Oxalsäure mit Thonerde eine nicht krystallisirte Masse erhalten, in welcher 1 Al_2O_3 auf 3 C_2O_3 enthalten sind. Die Lösung derselben reagirt sauer und zeigt weder die Reaction der Thonerde, da Ammoniak nicht alle Thonerde fällt, noch die Reaction der Oxalsäure, da durch Chlorbaryum nicht Baryumoxalat ausgeschieden wird, sondern das complexe Salz $Al_2(C_2O_4)_6Ba_3 + 6\,H_2O$. Die sauren Oxalate von Kalium, Ammonium und Natrium lösen Thonerde, und aus der Lösung scheiden sich Krystalle der Formeln $Al_2(C_2O_4)_6K_6 . 5\,H_2O$, $Al_2(C_2O_4)_6(NH_4)_6 . 5^1/_2\,H_2O$ und $Al_2(C_2O_4)_6Na_6 . 9^1/_2\,H_2O$ aus. Daneben wird aus den Lösungen Thonerde abgeschieden. Wenn man die aus den sauren Oxalaten und Thonerde erhaltenen Lösungen heifs filtrirt und schnell eindampft, so erhält man Krystalle der Formeln $Al_2(C_2O_4)_5K_5 . OH . 4^1/_2\,H_2O$ und $Al_2(C_2O_4)_5 . Na_5 . 7^1/_2\,H_2O$. Die Gegenwart der Hydroxylgruppe wurde dadurch erwiesen, dafs $^1/_2$ Mol. Wasser fester gebunden ist, als der Rest. Die Zusammensetzung der Salze spricht für die Existenz des Doppelatoms Al—Al in Aluminiumsalzen. Die heifsen Lösungen dieser Salze spalten auf Zusatz von Alkalien Oxalsäure ab, und es entstehen Salze des Typus $Al(C_2O_4)_2R_2 . OH$, speciell $Al(C_2O_4)_2K_2 . OH . 1^1/_4\,H_2O$, $Al(C_2O_4)_2Na_2 . OH . 2^3/_4$ oder $3^1/_4\,H_2O$ und $Al(C_2O_4)_2(NH_4)_2 . OH . ^3/_4\,H_2O$. Wurde die durch Sättigung einer Oxalsäurelösung mit Thonerde in der Hitze erhaltene Lösung mit 1 Mol. neutralen Ammonoxalats auf 3 Mol. Oxalsäure versetzt, entstanden Salze eines dritten Typus, $C_2O_4 . Al . C_2O_4K . 3^3/_4\,H_2O$, $C_2O_4 . Al$

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 175—222 u. 225—248.

$.C_2O_4Na.5^1/_4H_2O$ und $C_2O_4.Al.C_2O_4NH_4.2^1/_2H_2O$. (Hälften von Krystallwassermolekülen sind in des Verfassers Formeln ausdrücklich angegeben, Viertel ergeben sich bei Annahme der Constitutionsformeln des Verfassers aus den Analysenzahlen. Referent.) Bei Versuchen mit Chromoxyd wurden keine Verbindungen des Typus $Al_2(C_2O_4R)_5.OH$ erhalten, wohl aber auf ähnlichem Wege wie die Aluminiumverbindungen die vier übrigen Verbindungstypen. Die Verbindung $Cr_2O_3.3C_2O_3$ wurde nur als syrupöse Masse erhalten. Von Verbindungen des zweiten Typus wurden erhalten $Cr(C_2O_4K)_3.3H_2O$, $Cr(C_2O_4Na)_3.4^1/_2H_2O$ und $Cr(C_2O_4.NH_4)_3.3H_2O$. Den Salzen des dritten Typus entspricht die Verbindung $Cr(C_2O_4K)_2.OH$ oder $Cr(C_2O_4K)_2.OH.H_2O$. Salze des vierten Typus entstehen nicht so einfach wie bei der Thonerde, sondern scheinen das Ergebnifs einer intramolekularen Umwandlung zu sein, da die durch Zusatz von Kaliumoxalat zu einer in der Hitze mit Chromhydroxyd gesättigten Oxalsäurelösung erhaltene Flüssigkeit zuerst nur einen Syrup giebt, dessen grünrothe Farbe erst nach einigen Tagen in Purpurroth übergeht, während die dickflüssige Masse dünnflüssig wird und tiefrothe Krystalle von der Formel $C_2O_4.Cr.C_2O_4K.5H_2O$ absetzt. Bei der Einwirkung von Eisenhydroxyd auf Oxalsäure und Oxalate wurde noch ein Verbindungstypus weniger erhalten, entsprechend der geringeren Basicität des Eisenhydroxyds. Durch Sättigung von Oxalsäurelösung mit Eisenhydroxyd im Dunkeln entsteht als syrupöse Masse die Verbindung $Fe(C_2O_4)_3.Fe$. Dem fünften Typus entspricht das Salz $C_2O_4.Fe.C_2O_4K.2^1/_2H_2O$. Salze des dritten und vierten Typus fehlen. Wurde das grüne Eisensalz $Fe(C_2O_4K)_3.3H_2O$ in wässriger Lösung mit Molybdänsäure gekocht, so schied sich aus der Lösung beim Erkalten ein krystallinisches hellgelbes Salz der Formel $K_2O.Fe_2O_3.4MoO_3.2C_2O_3.10OH_2O$ aus. Zur Bestimmung der Constitution der complexen oxalsauren Salze wurden deren Ueberführungszahlen und Leitfähigkeiten bestimmt. Bei dem Ammoniumdimolybdat, $(NH_4)_2O.2MoO_3$, ist 1 Mol. $(NH_4)_2O$ 2 Mol. MoO_3 äquivalent und ein Wasserstoffion ist in dem Salz nicht vorhanden. Dem entspricht es, dafs das Salz die Formel $NH_4O.MoO_2.O.MoO_2.ONH_4$ besitzt. Bei der Oxalmolybdänsäure $MoO_3.C_2O_3.3H_2O$ wandert 1 Mol. Molybdänsäure mit 1 Mol. Oxalsäure, woraus sich die Formel $C_2O_4.MoO(OH)_2$ ergiebt. Die Leitfähigkeit ist weit geringer als die der Oxalsäure, woraus hervorgeht, dafs der saure Charakter der Oxalsäure durch die Molybdänsäure abgeschwächt wird. Bei dem Salze $K_2O.WO_3.C_2O_3.H_2O$ wandern Wolframsäure und Oxalsäure zusammen, wodurch die Complexität

dieses Salzes bewiesen wird. Ebenso wandern Oxalsäure und Molybdänsäure in dem Salze $(NH_4)_2O.C_2O_3.2MoO_3.3H_2O$ gemeinsam. Complexer Natur sind anscheinend auch die Salze $(NH_4)_2O.2MoO_3.C_2O_3$ und $3(NH_4)_2O.V_2O_5.4C_2O_3.4H_2O$. Bei den Thonerde-, Chrom- und Eisenoxalaten liefsen sich Bestimmungen der Ueberführungszahlen wegen der leichten Zersetzlichkeit dieser Salze nicht durchführen. Die Leitfähigkeit derselben ist aber weit geringer als die der einfachen Oxalate, und daraus kann man auf die complexe Natur der Salze schliefsen. Die Farbenverwandlungen bei der Umwandlung der verschiedenen Chromoxalate in einander erklärt der Verfasser durch die verseifenden Einwirkungen von Säuren, Alkalien oder von Wasser bei hoher Temperatur. So entsteht bei der Einwirkung von Aetzkali auf das Salz $C_2O_4.Cr.C_2O_4K$ das Salz $Cr{<}^{OH}_{(C_2O_4K)_2}$. Dieses geht bei Behandlung mit Salzsäure zunächst in die nicht krystallisirende Verbindung $Cr\begin{cases}OH\\C_2O_4H\\C_2O_4K\end{cases}$ über, die allmählich Wasser abspaltet und in das krystallisirte Salz $C_2O_4Cr.C_2O_4K$ übergeht. Durch die Aufnahme von Wasser bei Siedehitze erfolgt wahrscheinlich auch die Umwandlung des violetten Chromalauns in den grünen Alaun. Ersterer ist ein neutrales Salz der Formel $SO_4.Cr.SO_4K$, letzterer ein saures Salz der Formel $Cr\begin{cases}OH\\SO_4H\\SO_4K\end{cases}$. Damit stimmt es auch überein, dafs die grünen Lösungen des Chromalauns weit besser leiten als die violetten Lösungen.

J. Martenson. Zur Frage der Existenz der borsauren Thonerde[1]). — Wenn man den auf Zusatz von Boraxlösung zu Alaunlösung erhaltenen Niederschlag so lange auswäscht, bis die Schwefelsäurereaction verschwindet, so enthält der Niederschlag noch Borsäure. Wäscht man länger aus, so bleibt schliefslich reines Aluminiumhydroxyd; doch sind sehr grofse Wassermengen nöthig, um die Reste der Borsäure zu entfernen.

Léon Appert. Ueber die Rolle des Aluminiums in den Gläsern[2]). — Die Gegenwart von Thonerde in den Gläsern verhindert oder verzögert die Entglasung, welche sonst bei häufigem Temperaturwechsel eintritt. Man kann bei Gegenwart von Thon-

[1]) Zeitschr. d. österr. Apotheker-Vereins 34, 80—81. — [2]) Compt. rend. 122, 672—673.

erde einen Theil des Natrons oder Kalis mit Vortheil durch die äquivalente Menge Kalk ersetzen. Die dabei erhaltenen Gläser sind fester, elastischer und widerstandsfähiger. Man kann 7 bis 8 Proc. der Kieselsäure durch Thonerde ersetzen; dabei steigt die Schmelzbarkeit ein wenig. Nur insofern kann die Anwendung von Thonerde Nachtheile herbeiführen, als sie eine Zunahme der durch Eisenoxyd bewirkten Färbung veranlafst. Wenn man eisenfreie Ausgangsmaterialien anwendet, kann man demnach in Form von reinem Thon oder von Feldspath mit Vortheil Thonerde in die Gläser einführen, und zwar nicht nur in die Flaschengläser, sondern auch in die Spiegelgläser, Fenstergläser und Bechergläser.

W. N. Hartley und Hugh Ramage. Ueber das Vorkommen des Elementes Gallium in dem Thoneisenstein des Clevelanddistrictes von Yorkshire. Vorläufige Mittheilung [1]). — Der Nachweis des Galliums erfolgte durch spectralanalytische Untersuchung der Bessemerflamme und des Metalls in den Sammelbassins, sowie des gerösteten Erzes. Aus dem Metall der Sammelbassins und aus dem Erz wurde Gallium durch Erhitzen der salzsauren Lösung mit Ammoniumacetat gefällt und möglichst gereinigt. Diese Producte gaben ebenfalls sehr deutlich Galliumspectren. In allen Spectren trat die Linie 4171,6 und in einigen die schwächere Linie 4032,7 hervor.

Mangan, Eisen.

John W. Cabot und Samuel W. Vanghen. Darstellung von Manganmetall. A. P. Nr. 556457 [2]). — Hochprocentiges Ferromangan wird mit einem Gemenge von gepulverter Bessemerschlacke (100 Thle.), Coks (60 Thle.) und Kalk (60 Thle.) geschmolzen.

O. T. Christensen. Ueber die Bildung von Manganiverbindungen [3]). — Es ist trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, Manganalaun, $Mn_2R_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$, darzustellen. Eine in manchen Fällen zweckmäfsige Methode zur Darstellung von Manganisalzen besteht in der Einwirkung von Uebermangansäure auf Manganoxydul bei Anwesenheit der betreffenden Säure:



$$Mn_2O_7 + 8\,MnO = 5\,Mn_2O_3.$$

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **60**, 35—37. — [2]) Ref. Mon. scientif. [4] **10**, Pat. 164. — [3]) Ref. Chemikerzeit. **20**, Rep. 154; Zeitschr. anorgan. Chem. **14**, 141.

Beispielsweise scheidet sich Manganiphosphat aus, wenn man eine gesättigte, mit etwas Eisessig versetzte Lösung von Orthophosphorsäure mit einer concentrirten Lösung von Mangansulfat mischt, auf 100° erwärmt und in kleinen Theilen eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat einträgt. Auch alkalische Lösungen von Manganosalzen werden zu Manganisalzen beispielsweise durch Fehling'sche Lösung oxydirt, wobei sich Kupferoxydul ausscheidet. Die erhaltene Lösung von Manganitartrat giebt an oxydable Substanzen ihren Sauerstoff ab, und da sie beim Durchleiten von Luft denselben wieder aufnimmt, kann dieselbe als Sauerstoffüberträger benutzt werden.

Geglühtes Mangansesquioxyd wird von organischen Säuren, wie Milchsäure und Pyrotraubensäure, unter Temperaturerhöhung angegriffen; bei Milchsäure tritt dabei Aldehydgeruch auf, während sich ein Manganoxydulsalz bildet.

George C. Stone. Probable production of permanganate by direct combustion of metallic manganese [1]. — Im Spiegelschmelzofen wird ein bedeutender Theil des eingebrachten Eisens und Mangans an dem Zapfenloch mit heftiger Flamme und unter Bildung von röthlichen Dampfwolken verbrannt, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur und je manganreicher das Eisen ist. Eines Tages nahm plötzlich Wasser, welches zufällig auf die zum Schutze der Arbeiter dienende Eisenplatte geschüttet war, die rothe Farbe der Permanganatlösung an. Leider wurde das Wasser verschüttet, ehe eine Probe desselben zur Untersuchung entnommen werden konnte. In der Discussion wies Rosell darauf hin, daſs die Permanganate, die sich nur auf nassem Wege bilden, bei Rothgluth zersetzt werden, während die Manganate hohen Temperaturen widerstehen. Die oben angeführte, von Stone beobachtete Rothfärbung des Wassers rührt daher nicht von einer Lösung von Permanganat, sondern von Ferrat im Wasser her, oder aber das Wasser war zufällig sauer, wodurch sich beim Lösen Manganat zu Permanganat oxydirt.

Scheurer-Kestner. Attaque de la fonte et du fer par la soude caustique en fusion, sous pression [2]. — Versuche, welche durch einen Unglücksfall in der Fabrik zu Thann veranlaſst wurden, ergaben, daſs Eisen unter hohem Druck durch Alkalilaugen stärker angegriffen wird als bei gleicher Temperatur unter gewöhnlichem Druck.

Servais und Paul Gredt. Procédé d'extraction du fer et

[1]) Am. chem. soc. J. 18, 230—231. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1250.

de l'acier directement des minéraux. E. P. Nr. 253 232 [1]). — Man schmilzt entweder die Erze mit einem flüssigen Reductionsmittel, wie z. B. Erdölresiduen im Tiegel oder im Martinofen in nicht oxydirender Flamme ein; auch kann man das genannte Gemisch in das im Schmelzofen befindliche geschmolzene Metall successive einführen; oder man reducirt die Erze durch Gase und schmilzt das gebildete Metall in der Art ein, dafs man es mit einem, die Oxydation hindernden Ueberzug, z. B. Stickstoffeisen, vermischt oder dafs man es, wie oben, in das flüssige Metall einführt.

William B. Philipps. Magnetisirung und Aufbereitung von Eisenerzen [2]). — Die Nutzbarmachung von minderwerthigem Rotheisenstein hat der Verfasser dadurch erzielt, dafs er die auf Hühnereigröfse zerkleinerten Erze in einem 110 Tonnen fassenden Ofen durch Generatorgas auf Rothgluth erhitzte und sodann bei Luftabschlufs durch Generatorgas das Eisenoxyd zu magnetischem Oxydul reducirte. Nach der Aufbereitung des so behandelten Erzes auf magnetischem Wege mittelst eines Hoffmann-Separators wurde ein erstes bezw. zweites Product mit 58,86 Proc. (bezw. 51,12 Proc.) Eisen und 11,51 Proc. (bezw. 21 Proc.) Kieselsäure erhalten, während die rohen Erze nur 45 Proc. Eisen enthielten.

E. H. Saniter. Reinigen von Eisen und Stahl. A. P. Nr. 571 538 vom 15. Nov. 1896 [3]). — Um Eisen während seiner Ueberführung in Stahl zu entschwefeln, setzt man zu dem geschmolzenen Metall eine alkalische Erde in solchem Ueberschufs zu, dafs die Schlacke 55 bis 60 Proc. an derselben enthält und fügt dann Chlorcalcium im Verhältnifs von 1,5 bis 5 Proc. der gebildeten Schlacke hinzu. Statt Chlorcalcium kann man auch andere Erdalkalihalogensalze oder auch Stoffe hinzusetzen, welche ein Erdalkalihalogensalz bilden.

Hans v. Jüptner. Ueber das Sättigungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff [4]). — Das Sättigungsvermögen des Mangans für Kohlenstoff in manganhaltigem Eisen ist vom Eisengehalt fast unabhängig und entspricht der Formel Mn_8C_3. Aehnliche Betrachtungen gelten für das Chrom, der Kohlenstoffgehalt chromhaltigen Eisens entspricht der Formel Cr_2C. Das Sättigungsvermögen von Eisen, Mangan und Chrom verhält sich wie 3 : 5 : 31. Silicium, Schwefel und Phosphor scheinen den Kohlenstoff im Verhältnifs ihrer Atomgewichte zu ersetzen.

A. E. Outerbridge. Die Beweglichkeit der Moleküle im

[1]) Mon. scientif. [4] 10, Pat. 195; vergl. D. R.-P. Nr. 89 313; Ref. Ber. 29, 1177. — [2]) Ref. Chemikerzeit. 20, Rep. 30; Transact. of the Americ. Inst. of Min. Engin. Atalanta Meeting 1895. — [3]) Ber. 29, Ref. 1176. — [4]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 44, 449; Ref. Chemikerzeit. 20, Rep. 241.

Gufseisen [1]). — Als zwölf Probeblöcke aus dem gleichen Abstich von Gufseisen hergestellt und sechs davon in einer rotirenden Trommel durch einander geworfen wurden, zeigten die letzteren eine um 10 bis 15 Proc. höhere Festigkeit als die sechs übrigen Probeblöcke. Eine entsprechende Erhöhung der Festigkeit konnte durch wiederholte Stöfse mit dem Hammer erzielt werden. Die Erscheinung, welche durch die Beweglichkeit der Moleküle im Gufseisen erklärt wird, giebt zu der praktisch werthvollen Regel Anlafs, dafs man Gufsstücke vor dem Gebrauch wiederholten Stöfsen aussetzen soll, um innere Spannungen auszugleichen.

F. E. Thompson. Ueber den Schwefel im Flufseisen [2]). — Ein Mangangehalt von 0,35 bis 0,50 Proc. verhindert den Rothbruch von Flufseisen ganz oder fast ganz, auch wenn der Schwefelgehalt mehr als 0,1 Proc. beträgt. Bei geringerem Mangangehalt (0,2 Proc.) bewirkt dagegen schon eine sehr kleine Schwefelmenge (0,06 Proc. und mehr) Rothbruch. Weitere Versuche betreffen den Einflufs von Erz und Kalkzuschlägen auf den Schwefelgehalt des im Martinofen eingeschmolzenen Eisens.

Schrey. Darstellung von Eisenlegirungen [3]). — Es werden Mittheilungen über die Herstellung von Nickelstahl gemacht. Nickelstahl mit geringem Kohlenstoffgehalt ist nicht härtbar; die Bedingung dazu ist ein Gehalt von mindestens 0,2 Proc. Kohlenstoff; in erhöhtem Mafse begünstigt Silicium die Härtbarkeit des Nickelstahls. Bei einem Gehalt von 25 bis 30 Proc. Nickel nimmt die Härtbarkeit wieder ab und es scheidet sich Kohlenstoff in Graphitform aus.

A. Zamboni. Eisenamalgam [4]). — Man erhält durch Elektrolyse von Ferroammoniumsulfat mit Quecksilber als Kathode ein Eisenamalgam, welches durch Pressen zwischen Leinwand vom überschüssigen Quecksilber befreit eine teigige bis feste Masse bildet. Dieselbe ist in trocknem Zustande haltbar, zersetzt sich aber in feuchtem Zustande unter Bildung eines schwarzen Pulvers, das der Verfasser für metallisches oder schwach oxydirtes Eisen hält. Die magnetischen Eigenschaften dieses Amalgams wurden näher untersucht.

W. Wallace (The Electro-Metallurgical Company Ltd.) London. Herstellung von Legirungen von Eisen und Chrom. A. P. Nr. 567757 vom 8. Juli 1896 [5]). — Man desoxydirt die geschmolzene Eisen-

[1]) Ref. Chemikerzeit. 20, Rep. 197. — [2]) Daselbst, S. 198; Stahl und Eisen 16, 413. — [3]) Berg- und hüttenm. Ztg. 55, 223; Ref. Chemikerzeit. 20, Rep. 254. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 20, 214; Nuov. Cim. [4] 2, 26 (1895). — [5]) Ref. Chemikerzeit. 20, 814.

oder Stahlmasse zunächst mit Aluminium, das in nicht ganz hinreichender Menge zugesetzt und somit vollkommen in Oxyd verwandelt wird; sodann setzt man Chrom oder auch Molybdän oder Wolfram zu, von welchen Metallen alsdann nur noch Spuren zur Desoxydation verbraucht werden, während der Rest sich mit dem Eisen oder Stahl legirt.

Société Schneider u. Comp., Creuzot. Legirung des Stahls mit Molybdän und Chrom [1]). — Ein Stahl mit 0,2 bis 0,3 Proc. Chrom und ebensoviel Molybdän besitzt ebenfalls die Eigenschaften des Molybdänstahls, sich schmieden, walzen, härten und cementiren zu lassen.

Weeren [2]) berichtete über *Neuerungen im Eisenhüttenbetriebe*, indem er zuerst eine Uebersicht über die Untersuchungen giebt, welche in den letzten Jahren über die Bindungsweise des chemisch gebundenen Kohlenstoffs und über die Natur des nicht gebundenen Kohlenstoffs in Eisen [3]) gemacht worden sind; weiter werden die interessanten Beobachtungen über das Verhalten des Kohlenoxyds zum Eisen [4]) und die neueren Arbeiten über die Untersuchung und Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen besprochen. Weeren erwähnt auch den Einfluſs des Siliciums und des Bors auf Eisen: diese Elemente ersetzen den Kohlenstoff im flüssigen Roheisen sehr kräftig, das Aluminium ist in dieser Hinsicht dem Silicium ähnlich, wirkt aber ungleich kräftiger; es vermag Mangan, Silicium und Kohlenstoff durch eigene Oxydation zu schützen und vorhandene Oxyde dieser Elemente zu reduciren, so daſs bei allen Oxydationsprocessen etwa vorhandenes Aluminium vor den übrigen Begleitern oxydirt und ausgeschieden werden muſs. — Weiter werden Stead's Versuche über Arsenstahl besprochen. Arsen besitzt nicht die geringste Fähigkeit, Rothbruch zu erzeugen; es scheint die Neigung des Stahls zum Rosten herabzumindern; die elektrische Leitungsfähigkeit desselben wird bereits durch geringe Mengen Arsen geschädigt. — Es ist Ledebur gelungen, neben den gewöhnlichen in Eisen vorkommenden Elementen noch Zinn, Blei, Zink, Chrom, Kobalt, Titan und Vanadium nachzuweisen. Im zweiten Abschnitte seiner Abhandlung giebt Weeren eine Beschreibung der Roheisenerzeugung, indem er zuerst die neueren Vorschläge zur Aufbereitung der Erze und dann den Hochofenbetrieb beschreibt.

---

[1]) Ref. Chemikerzeit. 20, Rep. 295. — [2]) Dingl. pol. J. 299. — [3]) Vergl. Luzi, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1893, 11 u. Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1895, 151. — [4]) Mond u. Quincke, JB. f. 1891.

Hick's und O'Shea[1]) gaben zur *Herstellung von reinem Eisen* folgende Methode an: Eine Lösung von Ferrochlorid (5 Proc.) und so viel Salmiak, als zur Bildung des Doppelsalzes $FeCl_2 . 2NH_4Cl$ erforderlich, wird zur Entfernung von Eisenchlorid mit reinem Eisenpulver geschüttelt. Während der darauf folgenden Elektrolyse darf der Gehalt der Lösung an Eisen nicht unter 20 bis 30 Proc. der ursprünglichen Menge sinken; als Kathode benutzt man ein durch Abspülen mit verdünnter Salpetersäure, Abreiben mit Baumwolle und feinem Sand, Abspülen mit Cyankaliumlösung. und dann mit Wasser gereinigtes, dünnes Kupferblech, welches während der Elektrolyse ganz unter dem Flüssigkeitsspiegel gehalten wird; als Anode wird ein Stück schwedisches Eisenblech (0,027 Proc. Schwefel und 0,049 Kohlenstoff enthaltend) in einer porösen Zelle angebracht, Schwefel geht in Lösung als Sulfat und mufs von Zeit zu Zeit mit der Anodenfläche entfernt werden; man arbeitet mit 0,08 bis 0,2 Ampère auf 100 qcm Kathodenfläche und etwa 0,7 Volt. In dieser Weise wird das Eisen als fest zusammenhängender, silberweifser Niederschlag von sammtartigem Aussehen erhalten.

J. O. Arnold[2]) berichtete über *die Bedeutung der verschiedenen Beimengungen des Eisens*, indem er sich die Aufgabe stellte festzustellen, ob eine Abhängigkeit des Härtevermögens des Eisens vom Atomgewicht, wie von Osmond angenommen, wirklich besteht, und zu untersuchen, ob die harte β-Modification des Eisens existirt. Die Untersuchungen zeigen, dafs der Einflufs der Beimengungen des Eisens nicht dem periodischen Gesetz unterworfen ist. In den Eisenproben, welche mit Zusätzen bekannter Mengen von Beimengungen hergestellt waren und bei denen der Einflufs der verschiedensten Elemente auf den Härtezustand studirt wurde, konnte nur der Kohlenstoff eine wesentlich härtende Wirkung hervorbringen. Die eigentliche Ursache der Härtung ist immer der Kohlenstoff, mag auch die Härte des stark gekohlten Eisens den besonderen Eigenschaften eines bestimmten Eisencarbürs oder einer allotropen Umwandlung des Eisens zuzuschreiben sein.

Claude Rossell[3]) berichtete über die *Ferrate*, indem er eine Uebersicht der Geschichte der Eisensäure und der Ferrate giebt und dann die Darstellung der Eisensäure auf trocknem

---

[1]) Chem. Centr. **67**, I, 293; nach Electrician 1895, 843. — [2]) Mon. scientif. **10**, 81 et 182. — [3]) Bull. soc. chim. **16**, 224; nach Am. chem. soc. J. **17**, 760.

Wege beschreibt. Man erhitzt ein Gemisch von Eisenoxyd und Natriumsuperoxyd und bringt die Schmelze auf Eis, wobei *Natriumferrat* in Lösung geht. Es gelang nicht, Eisendioxyd durch doppelte Zersetzung von Baryumferrat und Ferrichlorid zu erhalten. *Baryumferrat* entsteht durch Einwirkung von Natriumferrat auf Baryumchromat; es ist das beständigste der Ferrate. Weiter studirt Rossel die Thioferrate und giebt eine vollständige Bibliographie der Literatur über die Eisensäure.

U. Antony und G. Gigli[1]) berichteten in Fortsetzung ihrer früheren Untersuchungen[2]) über *die hydrolytische Zersetzung des Ferrinitrats und -sulfats.* Die Zersetzung des *Ferrinitrats* fordert etwas längere Zeit, ist aber übrigens analog der des Ferrichlorids; bei Verdünnungen von 1 : 1500 bis 1 : 20000 werden Mono- und Dihydroxylverbindungen gebildet; in stärkeren Verdünnungen entsteht Ferrihydroxyd und die vollständige Zersetzung tritt bei einer Verdünnung von 1 : 80000 ein. Wenn die Lösung concentrirt ist und die Verdünnung nicht 1 : 15 übersteigt, findet keine erhebliche Zersetzung statt, indem dabei Schönlein's Nitratoxyd durch die Reaction zwischen dem Nitrat und der Monohydroxylverbindung entsteht. Da die Mono- und Dihydroxylverbindungen im Gegensatz zu den anderen basischen Ferrisalzen ungefärbt sind, können sie nicht als gewöhnliche basische Salze, sondern als Derivate der Disalpetersäure, $H_4N_2O_7$, und Orthosalpetersäure, H_5NO_5, betrachtet werden. Die in den verschiedenen Lösungen eintretenden Gleichgewichte sind unter unveränderten Bedingungen stabil; werden die Bedingungen dagegen z. B. durch Zusatz von Ferrocyankalium geändert, so wird die gesammte Arbeit der Hydrolyse aufgehoben, indem das Ferrisalz zurückgebildet wird. *Ferrisulfat* wird in einer Verdünnung von 1 : 60000 vollständig hydrolytisch zersetzt; das dabei entstehende Ferrihydroxyd kann den colloidalen Zustand nicht annehmen, bei der Zersetzung werden Mono- und Dihydroxylverbindungen gebildet, welche doch hier gefärbt und somit wahre basische Verbindungen sind; auch in den Fällungen des Ferrisulfats kann Rückbildung dieses Salzes eintreten, wenn Ferrocyankalium hinzugefügt wird, doch darf die Verdünnung dabei nicht zu grofs sein. — Für die Reste Cl, NO_3 und $^1/_2 SO_4$ stehen die Mengen von Wasser, welche zur vollständigen Zersetzung der Salze nöthig sind, im Verhältnifs von 1 : 0,99 : 0,61; dieses Verhältnifs kommt den Affinitätscoëfficienten der entsprechenden Säuren sehr nahe.

---

[1]) Gazz. chim. ital. 26, I., 293. — [2]) JB. f. 1895.

C. Marie und R. Marquis[1]) berichteten über *Nitrososulfide des Eisens*. Nach dem von Roussin[2]) angegebenen Verfahren liefs sich keine Bildung von *Eisennitrososulfid* beobachten; fügt man dagegen ein wenig einer Säure zu dem Reactionsgemisch von Natriumnitrit, Natriumsulfid und Ferrosulfat, so entsteht sogleich die genannte Verbindung. — Das Nitrososulfid wird am besten in folgender Weise erhalten: Man bereitet Ferrosulfid durch Fällen von Ferrosulfatlösung mit Natriumsulfid, suspendirt das gewaschene Sulfid in einer Lösung von Natriumnitrit, welche auf 1 Thl. Ferrosulfid 3 Thle. Natriumnitrit enthält, erhitzt auf dem Wasserbade und leitet mehrere Stunden Kohlensäure hinein. Die Reaction ist beendet, wenn alles Schwefeleisen verschwunden ist. Nach 12stündigem Stehen scheidet die Lösung schwarze Krystalle von dem *Nitrososulfid*, $NO_2-Fe=[S-Fe(NO_2)_2]_2 + 1^1/_2 H_2O$ aus; die Verbindung ist in Wasser, Alkohol und besonders Aether löslich; ebenfalls löst sie sich in Chloroform, Aceton und Essigäther, ist aber in Benzol und Ligroin unlöslich. Durch Einwirkung von Kali bei Siedetemperatur tritt Zersetzung ein unter Bildung von Ferrihydroxyd und einem neuen Nitrososulfid; beim Erhitzen mit Wasser auf 220° im Rohr entstehen Ammoniumsulfat, Ferrioxyd und Stickstoff; gegen 200° bildet sich bei der Einwirkung von Wasser Ammoniumhyposulfit, -sulfit und sulfat. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Stickstoffoxyd.

K. A. Hofmann und O. F. Wiede[3]) berichteten in Fortsetzung früherer Mittheilungen[4]) über *neue Darstellungsmethoden des Phenyläthers der Eisentetranitrososulfosäure*. Bei der Einwirkung sowohl von Phenylhydrazin als auch von Diazobenzolnitrat auf das Kaliumsalz der Eisenheptanitrososulfosäure entsteht der Phenyläther der Eisentetranitrososulfosäure, $C_6H_5.SFe(NO)_2$, auf verhältnifsmäfsig glatte Weise; wird das erwähnte Kaliumsalz mit reinem Phenylhydrazin vermischt, entweicht Stickstoff unter heftigem Aufschäumen; arbeitet man dagegen unter Eiskühlung mit berechneten Mengen Phenylhydrazin (7 Mol.) und wässrigen oder alkoholischen Lösungen des Heptasalzes (1 Mol.), so tritt nur schwache Gasentwicklung ein, und die Reaction ist nach etwa zwei Tagen beendigt, indem dann braune, glänzende Blättchen vermischt mit Eisenoxyd auskrystallisiren; man nimmt dann in wenig heifsem Benzol auf, filtrirt und läfst durch Ab-

[1]) Compt. rend. 122, 137. — [2]) JB. f. 1858, 193. — [3]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 288. — [4]) Daselbst 9, 300.

kühlen krystallisiren; das erhaltene Product schmilzt bei 179°. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn reines krystallisirtes Diazobenzolnitrat (12 g) allmählich in äquimolekularer Menge zu der berechneten Menge Kaliumeisenheptasulfonat in absolutem Alkohol gefügt wurde; unter Stickstoffentwicklung fällt dann nach wenigen Minuten ein Gemenge von Eisenoxyd und dem krystallisirten Nitrosoeisenphenylmercaptid aus, welches nach Extraction mit heifsem Alkohol in siedend heifsem Benzol gelöst wird. — Das Diazosalz wirkt wie Diazobenzolchlorid auf xanthogensaures Kali (vergl. Leuckart[1]), wobei Thiophenol entsteht; bei dieser Reaction läfst sich das xanthogensaure Kali mit Vortheil durch das aus Schwefelkohlenstoff und Kali hergestellte Dithiocarbonat ersetzen, welches mit Diazobenzolchlorid, $CO(S.C_6H_5)_2$, liefert; diese Verbindung giebt dann beim Verseifen *Thiophenol*. Die Molekulargewichtsbestimmung des Aethers der Tetrasäure mittelst der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol zeigte, dafs die Formel $C_6H_5SFe(NO)_2$ verdoppelt werden mufs.

H. v. Jüptner[2]) berichtete *über die Sättigungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff*. Das Sättigungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff wird wie bekannt durch Mangan und Chrom erhöht, also durch die meisten Metalloïde, besonders durch Silicium und Schwefel, weniger durch Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn und Aluminium herabgedrückt. Für Eisen, welches frei von anderen Begleitstoffen ist, ist der maximale Kohlenstoffgehalt 4,63 Proc. der Formel $Fe_{4,4}C$ entsprechend (Perey). Für Mangan berechnet Jüptner ein Sättigungsvermögen von 7,75 Proc. Kohlenstoff, entsprechend $Mn_{2,3}.C$, und für Chrom 11,6 Proc. Kohlenstoff, entsprechend Cr_2C. Diese Sättigungsvermögen scheinen von dem begleitenden Eisen ganz oder fast ganz unabhängig zu sein. — Die Herabminderung des Sättigungsvermögens durch Silicium, Schwefel u. s. w. beruht scheinbar hauptsächlich auf Substitution des Kohlenstoffs im Verhältnifs des Atomgewichts; ganz wird doch die Aufnahme von Kohlenstoff durch diese Elemente nicht verhindert. Aus der Zusammensetzung eines zur Sättigung gekohlten Eisens: 83,53 Proc. Fe; 5,17 Proc. Mn; 10,19 Proc. P; 1,11 Proc. C, berechnet sich dem Eisen und Mangan entsprechend ein theoretischer Gehalt von 4,47 Proc. Kohlenstoff; demnach würde durch 10,19 Proc. Phosphor 3,36 Proc. Kohlenstoff verdrängt, was 1 Atom Phosphor auf 0,85 Atom Kohlenstoff entspricht.

---

[1]) JB. f. 1890, 1147 ff. — [2]) Chem. Centr. 67, II, 653; nach Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 44, 447.

F. Mylius, F. Foerster und G. Schoene[1]) berichteten *über das Carbid des geglühten Stahls.* Die Arbeit ist aus der Absicht entstanden, Vorstellungen über die Processe zu gewinnen, welche bei der *Härtung des Stahls* vor sich gehen; dazu mufsten vor allem die Bestandtheile des ungehärteten, geglühten Stahls sicher bekannt sein. Die Erfahrungen der Verfasser erstrecken sich sowohl auf gegossenen als auf geschmiedeten Stahl mit Kohlenstoffgehalten von 0,1 bis 3 Proc. Als Material für den gegossenen Stahl diente elektrolytisches Eisen und aschenfreie, aus Acetylen gewonnene Kohle; die Stahlmassen wurden vier Stunden lang auf dunkler Rothglühhitze gehalten, dann in 2 mm dicke Scheibchen zerschnitten und einem Auslaugeprocefs unterworfen. Die Carbidtheile des starren Stahles wurden durch Extraction zurückgelassen, da sie weniger leicht als die benachbarten Eisenkrystalle gelöst werden. Die Auslaugung kann auf *elektrolytischem* Wege geschehen, indem man den Stahl zur Anode macht, als Elektrolyt Zinksulfat benutzt und mit sehr geringer Stromdichte arbeitet; doch ist diese Methode nicht zu empfehlen, da das Carbid leicht selbst der elektrolytischen Zersetzung anheimfällt. Zur Extraction auf chemischem Wege kann man *Chromschwefelsäure* benutzen, doch ist die Anwendung dieses Oxydationsmittels auch nicht zweckmäfsig, da auch hier eine Verunreinigung mit kohliger Substanz nicht von vornherein ausgeschlossen erscheint. Am besten bewährt sich die früher angewandte *Behandlung des Stahls mit verdünnten Säuren.* Die Versuche wurden mit Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure von verschiedenen Concentrationen ausgeführt und ergaben folgende Resultate: Geglühter Schmelzstahl und geglühter Schmiedestahl enthalten neben metallischem Eisen das gleiche Eisencarbid, welches weifsglänzende, bisweilen millimeterlange Nadeln und Blättchen bildet; es wurde keine amorphe Modification beobachtet. Der ganze Kohlenstoffgehalt des Stahls kann in der Form eines bestimmten Carbids vorhanden sein. Die Eisencarbidrückstände sind in verdünnten Säuren langsam löslich. — Die Ausbeute an Eisencarbid richtet sich nach der Art und der Concentration der bei der Extraction verwandten Säure; die Ausbeute ist am gröfsten bei Essigsäure, am geringsten bei Salzsäure. Mit Stahl von 1,3 Proc. Kohlenstoff wurden z. B. folgende Werthe erhalten:

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. **13**, 38; Ber. **29**, 2991.

Säure	Ausbeute des Stahls an Carbid Proc.	Kohlenstoff des Carbids Proc.
4fach normal Salzsäure . . .	5	6,42
2fach „ „ . . .	8	6,50
½fach „ „ . . .	15	6,49
4fach normal Schwefelsäure .	12	6,71
½fach „ „ . .	17	6,64
Normal Essigsäure	19 bis 20	6,30

Das Carbid des geglühten Stahls ist eine definirte chemische Verbindung FeC_3, welche als solche im Stahl vorhanden ist und während der Isolirung keine Veränderung erleidet. Die chemische Individualität des Carbids wird bewiesen durch die fractionirte Lösung der Substanz, welche die Zusammensetzung nicht ändert. Das Carbid FeC_3 ist in heifser Salzsäure vollständig unter Gasentwicklung löslich, kohlige Rückstände rühren von Verunreinigungen her; bei der Lösung wird gröfstentheils Wasserstoff entwickelt, z. B. H: 92,3 Proc., C_xH_y: 6,3 Proc., N: 1,4 Proc.; der flüchtige Kohlenwasserstoff hatte ungefähr die Dichte des Pentans, bei der Umsetzung mit Säuren geht der Kohlenstoff des Carbids gröfstentheils in flüssige Kohlenwasserstoffe über. Wasser greift das Carbid bei gewöhnlicher Temperatur kaum merklich an, bei 140° entstehen brennbare Gase; bei Rothglühhitze bestehen die Gase aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, enthalten aber nicht Methan. Trocknes Eisencarbid wird durch die Luft nicht merklich verändert; unter besonderen Umständen ist es pyrophorisch und verbrennt zu rothem Eisenoxyd; feuchtes Eisencarbid wird durch Sauerstoff und andere Oxydationsmittel leicht oxydirt, indem u. a. Eisenhydroxyd und braune amorphe Substanzen gebildet werden. Das Carbid ist nicht unzersetzt schmelzbar, es zerfällt bei starker Glühhitze in Kohle und kohlenstoffhaltiges Eisen, welches bei einem Versuche 4,6 Kohlenstoff enthielt. Die erwähnten Versuche bestätigen insbesondere die Existenz einer festen atomistischen, dem Mangancarbid MnC_3 analogen Verbindung FeC_3, welche noch beständiger gegen die Lösungsmittel ist als das Mangancarbid. Das Eisencarbid, FeC_3, ist mit dem von Weinschenk in Meteoreisen von Magura gefundenen Cohenit identisch. Man darf annehmen, dafs das Eisencarbid durch Reaction mit den benachbarten Eisentheilchen Veranlassung zur Bildung anderer Kohlenstoffverbindungen des Eisens giebt, welche in *gehärtetem* Stahl eine Rolle spielen.

N. Tarugi[1]) berichtete über die *Darstellung des Ferricyanammoniums.* — Die Methoden, welche zur Darstellung dieses Salzes bis jetzt angegeben sind, liefern schlechte Ausbeuten und die erhaltenen Producte sind unrein. Das Ferricyanammonium läſst sich dagegen leicht rein erhalten durch doppelte Umsetzung von Silberferricyanid mit der berechneten Menge Salmiak und Eindampfen der erhaltenen Lösung zur Krystallisation; das Salz bildet dann kleine grüne Krystalle, die sich an der Luft blau färben, seine Lösung ist völlig beständig.

J. E. Stead[2]) untersuchte den *Arsenstahl;* die Hauptergebnisse seiner Untersuchungen waren folgende: Ein Arsengehalt von weniger als 0,15 Proc. ist ohne wesentlichen Einfluſs auf die mechanischen Eigenschaften des Fluſseisens. Bei 0,2 Proc. Arsen zeigt sich ein kleiner Unterschied nur bei den Kaltbiegproben. Bei 1 Proc. Arsen ist die Festigkeit beträchtlicher, die Zähigkeit geringer, aber die Biegungsfestigkeit noch gut; bei $1^1/_2$ Proc. ist die Festigkeit abermals auf Kosten der Zähigkeit gesteigert, allein die Biegungsfähigkeit ist nun noch gering; bei 4 Proc. Arsen ist die Festigkeit noch gröſser wie zuvor, dagegen die Dehnbarkeit gleich 0. Die Bearbeitungsfähigkeit des Arsenstahles mit 4 Proc. Arsen ist nicht geschmälert. Fluſseisen mit diesem Arsengehalt ertrug beinahe die gleiche Erhitzung wie Stahl mit 1 Proc. Kohlenstoff, verhielt sich aber beim Schmieden in dieser Temperatur wie Stahl mit nur 0,5 Proc. Kohlenstoff. Der Einwirkung von Säuren und Rost ist arsenhaltiges Eisen nicht zugänglicher als arsenfreies. Schweiſsbarkeit und elektrische Leitungsfähigkeit werden schon durch einen geringen Arsengehalt verringert; 0,25 Proc. Arsen erniedrigt die letztere um etwa 15 Proc.

D. Paterson[3]) berichtete über *Efflorescenz eines Ferroaluminiumsulfats* auf Ziegelsteinen, die unter der Einwirkung von Schwefeldioxyd standen. Schon früher sind ähnlich Efflorescenzen in vulkanischen Gegenden beobachtet worden; z. B. hat Forchhammer eine vulkanische Ausblühung aus Island untersucht, welche die Zusammensetzung $Al_2(SO_4)_3 . FeSO_4 . 24 H_2O$ besaſs. Die von Paterson untersuchten Efflorescenzen hatten sich als fasrige, weiſse Krystallaggregate an den Wänden eines Raumes abgesetzt, in welchem Wolle durch Schwefeldioxyd gebleicht wurde; sie hatten dieselbe Zusammensetzung wie die von Forchhammer

[1]) Gazz. chim. ital. 26, II., 25. — [2]) Deutsche Chemikerzeit. 11, 175. — [3]) Chem. Soc. J. 69, 66.

untersuchte Ausblühung, doch waren sie mit Unreinigkeiten vermischt.

Schrey[1]) hat sich über *Nickelstahl als Baustoff der Zukunft* geäufsert und hebt hervor, dafs die hohe Festigkeit dieses Productes eine erhebliche Dimensions- und somit Gewichtsersparnifs dem gewöhnlichen Stahl gegenüber gestattet; daher hat es trotz hohen Preises alsbald bei den hohlen Riesenschiffswellen für die transatlantischen Dampfer Eingang gefunden. Der Nickelstahl findet mannigfaltige Anwendungen, z. B. für Schiffskesselbleche, Schiffspropeller, Draht zu Torpedoschutznetzen, Widerstandsmaterial für elektrotechnische Zwecke, Gewehrläufe u. s. w. Solche Legirungen des Eisens mit Nickel, welche im Seewasser der Corrosion widerstehen, spielen eine wichtige Rolle.

Nach Heibling[2]) (D. R.-P. Nr. 86503 vom 12. Juli 1895) sollen zur elektrolytischen Herstellung von *Legirungen von Eisen mit Mangan, Chrom, Aluminium und Nickel* Mischungen aus oxydischen Erzen unter Zuschlag von Kalk und Kohle in einem näher beschriebenen Schachtofen so reducirt werden, dafs eine Schlacke von Calciumcarbid und Siliciumcarbid erhalten wird; der Ofen dient als —Elektrode; als +Elektrode verwendet man einen Kohlenstab von einem Durchmesser entsprechend der Tiefe des Ofens und der zur Verwendung gelangenden Stromstärke; in den Ofen wird ein Gemenge von gepulvertem Erz und Kohlenstoff eingebracht, und als Flufsmittel wird demselben pulverisirter Aetzkalk in einem solchen Verhältnifs beigemengt, dafs mindestens 3 Mol. Kohlenstoff auf 1 Mol. Kalk kommen; um das Silicium zum Theil zu eliminiren, wenn solches im Ueberschufs vorhanden ist, setzt man dem Ganzen eine entsprechende Menge von pulverisirtem Flufsspath zu. Unter der Wirkung des elektrischen Stromes wird das Erz und das Eisenoxyd, falls dies vorhanden ist, reducirt und eine Eisenlegirung gebildet; der Kohlenstoff wird von der Eisenlegirung absorbirt bezw. gelöst, der Kalk zu Calcium unter Kohlenoxydbildung reducirt, und aus dem Calcium wird dann durch die gegenseitige Wirkung dieses Metalles und des in der Eisenlegirung gelösten Kohlenstoffs eine Calciumkohlenstoffverbindung gebildet. Zum Schlufs des Verfahrens erhält man, entsprechend dem verwandten Gemenge, eine Eisenlegirung. Der Regulus ist flüssig unter einer aus einer Calciumkohlenstoffverbindung bestehenden Schlacke. Das Verfahren eignet sich vortheilhaft zur Behandlung armer Erze.

---

[1]) Dingl. pol. J. 299, 120. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 2, 644.

J. B. Senderens [1]). Einwirkung des Eisens auf die Lösungen von Metallnitraten. Allotropie und Passivität des Eisens. — Dafs Eisen entgegen dem Gesetz von Richter (Ritter? D. Ref.) aus einer concentrirten Lösung von Silbernitrat nicht alles Silber ausfällt, wurde von Dumas damit erklärt, dafs eine im ersten Augenblick das Eisen überziehende Silberschicht dieses vor weiterer Lösung schützt. Senderens stellte durch Versuche mit neutraler Silbernitratlösung fest, dafs bei höheren Concentrationen alle Eisensorten, bei niederen aber nur gehärtete passiv werden, während weiches Eisen alles Silber quantitativ abscheidet. Wenn weiches Eisen in concentrirter Lösung passiv gemacht wurde, so behielt es auch in verdünnten Lösungen diese Eigenschaft bei; es erlangte die Activität indessen wieder durch Erhitzen oder wenn die oberste Schicht durch Abreiben mit Sandpapier resp. durch Abätzen mit Salzsäure entfernt wurde. Gegen das Vorhandensein einer schützenden Silberschicht spricht besonders die Wiederherstellung der Activität durch Behandeln mit Salzsäure. Ein genügender Zusatz von Salpetersäure bewirkte, dafs weiches Eisen auch schon in solchen Silbernitratlösungen angegriffen wurde, gegen die es sonst passiv war. Das niedergeschlagene Silber löste sich indessen in der Säure bald wieder auf. Die Passivität des weichen sowohl wie des gehärteten Eisens war übrigens in sauren Lösungen sehr instabil. Die Berührung mit einem Kupferdraht hob sie momentan auf. In reiner Salpetersäure verhielt sich umgekehrt gehärtetes Eisen fast nie passiv, weiches Eisen stets in solchen, die mehr als 34,5 Bé. hatten, also keineswegs nur in rauchender Säure. Aehnlich wie das Verhalten gegen Silbernitrat wurde auch das Verhalten des Eisens in Kupfer und Bleinitrat untersucht, wobei sich ähnliche Resultate ergaben. Die Passivität des Eisens glaubt Senderens auf eine Ueberführung desselben in einen allotropen Zustand erklären zu sollen. Die bisher dafür angeführten Hypothesen einer Bildung von einer Schicht Eisenoxyduloxyd oder einer Gasschicht reichen zur vollständigen Erklärung aller Erscheinungen nach seiner Ansicht nicht aus.

Jos. Knett. Künstlicher Eisenglanz als Anflug an gesalzenen Thonwaaren [2]). — Das beim Salzen der fertig gebrannten Thonwaaren eingestreute Chlornatrium, welches sofort in Folge der hohen Temperatur verdampft, setzt sich nach Ansicht des Verfassers mit den Eisenverbindungen des bis dahin oxydirend ge-

---

[1]) Bull. soc. chim. 15, 691—700. — [2]) Ref. Chemikerzeit. 20, Rep. 247; nach Thonind.-Ztg. 20, 495.

brannten Steinzeugs, das in diesem Stadium der Einfachheit halber kurz als Aluminiumeisensilicat betrachtet werden mufste, um und bildet Aluminiumnatriumsilicat (Salzglasur) und flüchtiges Eisenchlorid, das vom vorhandenen Wasserdampf unter Bildung von künstlichem Eisenglanz zersetzt wird.

U. Antony und G. Gigli. Sulla decomposizioni idrolitica del nitrato e del solfato ferrico [1]). — Die Arbeit ist eine Fortsetzung der früheren [2]) über die hydrolytische Zersetzung des Eisenchlorids. — 1. *Ferrinitrat.* Verfasser stellten das Salz, weil es ihnen darauf ankam, dafs die Lösung auf 1 Fe genau $3(NO_3)$ enthielt, in ähnlicher Weise wie früher das Chlorid dar. Eisenhydroxyd wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung bis zur Hellgelbfärbung erwärmt und dann im Vacuum über Schwefelsäure erwärmt. Die nach einem Monat zurückbleibende braune, syrupöse Masse löste sich gröfstentheils mit blutrother Farbe im Wasser, sie hatte eine saure Reaction und roch nach Salpetersäure. Verfasser bestimmten in der Lösung das Eisen und die Salpetersäure und setzten die an dem Gehalte eines neutralen Nitrates fehlende Menge Salpetersäure in Form einer titrirten Salpetersäurelösung zu, wobei die Flüssigkeit eine orangegelbe Farbe annahm. Beim abermaligen Eindampfen eines Theiles der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure blieb wiederum ein rothbrauner Syrup zurück, der sich klar in Wasser mit intensiv gelber Farbe löste und dieselbe Eigenschaft zeigte wie nach dem ersten Eindampfen. Es kann mithin das neutrale Ferrinitrat nicht krystallinisch erhalten werden, sondern zersetzt sich schon beim Eindampfen einer neutralen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure. Verfasser machte sich deshalb 34 verschiedene Lösungen mit Hülfe der neutralisirten obigen Lösung, welche 1 g Ferrinitrat in 2, 5, 10, 10 . . . . . . 100000 ccm enthielten. Die Verdünnungen von 1 : 2 bis 1 : 700 waren mehr oder minder gelb gefärbt, die übrigen farblos; die ersten fünf (1 : 2 bis 1 : 25) rochen nach Salpetersäure; alle gaben mit Ferrocyankalium eine blaue Lösung. Nach einem Tage waren die Lösungen 1 : 2 bis 1 : 20000 unverändert, die übrigen hatten eine gelbe Farbe angenommen, alle reagirten mit Ferrocyankalium. Auch nach zwei Tagen waren die ersten Lösungen (bis 1 : 20000) noch unverändert, die gelbe Farbe der übrigen war bei der Lösung 1 : 40000 am stärksten; nur die Lösungen bis 1 : 30000 reagirten sofort mit Ferrocyankalium, die übrigen erst allmählich und zwar schwach. Nach

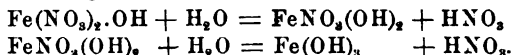
[1]) Gazz. chim. ital. **26**, I., 293—311. — [2]) Daselbst **25**, II., 1.

zehn Tagen reagirten die Lösungen 1 : 80000 und 1 : 100000 überhaupt nicht mehr auf Ferrocyankalium; Verfasser bestimmten colorimetrisch mit Ferrocyankalium den Gehalt an noch unzersetztem Nitrat. In den Lösungen 1 : 2 bis 1 : 15 fanden sie noch 93 Proc., bei 1 : 1500 noch 66 Proc. und bei 1 : 25000 nur noch 30 Proc. Ferrinitrat unzersetzt. In den Verdünnungen von 1 : 30000 an wurden die Bestimmungen ungenau, da sich in Folge Rückbildung des Ferrinitrats die Flüssigkeit allmählich färbte. Dagegen war in den Verdünnungen 1 : 80000 und 1 : 100000 eine vollständig hydrolytische Zersetzung des Ferrinitrats eingetreten. Da die Lösungen von 1 : 30000 und die folgenden auf Zusatz von Chlornatrium eine Fällung von Eisenoxydhydrat geben, so mufs sich bei der Hydrolyse zunächst ein Hydratnitrat bilden und dann erst colloidales Eisenoxydhydrat. Verfasser suchen die eigenthümlichen Thatsachen zu erklären: a) dafs man in Lösungen, bei denen man nach der Farbe die Existenz eines basischen Nitrats annehmen mufs, mit Ferrocyankalium keine Zersetzung entdeckt, und b) dafs Lösungen, in denen man eine Zersetzung bis zu zwei Drittel mit Ferrocyankalium findet, ungefärbt sind. Zur Erklärung des ersten Punktes weisen Verfasser darauf hin, dafs auch bei grofsem Ueberschufs von Salpetersäure über Eisenoxyd in der Kälte basische Nitrate vorhanden bleiben und nur beim Erwärmen zerstört werden. Es scheint bei der Bildung dieser basischen Nitrate die Reaction $2 Fe(NO_3)_3 + H_2O = Fe_2O(NO_3)_4 + 2 HNO_3$ einzutreten. Diese Verbindung dürfte aber wahrscheinlich nicht sich direct bilden, sondern durch Einwirkung des basischen Nitrates $Fe(NO_3)_2OH$ auf unzersetztes Nitrat nach der Gleichung: $Fe(NO_3)_2.OH + Fe(NO_3)_3 = Fe_2O(NO_3)_4 + HNO_3$. Die Verbindung $Fe_2O(NO_3)_4$ (basisches Nitrat von Schönbein) wird anscheinend von der freien Salpetersäure deshalb nicht angegriffen, weil erstere in den betreffenden Fällen am stabilsten ist und nicht etwa auf einer hydrolytischen Zersetzung beruht. Auf die Verbindung $Fe_2O(NO_3)_4$ wirkt das Ferrocyankalium in den vorliegenden Fällen ebenso ein wie auf neutrales Ferrinitrat, weil nicht durch eine hydrolytische Zersetzung die Wirkung der gleichzeitig vorhandenen Salpetersäure aufgehoben ist, sondern weil anzunehmen ist, dafs die folgende Reaction stattfindet: $3 Fe_2O(NO_3)_4 + 4 K_4FeC_6N_6 + 3 H_2O = 4 FeKFeC_6N_6 + 12 KNO_3 + 2 Fe(OH)_3$, und die vorhandene Salpetersäure auf das gebildete $Fe(OH)_3$ einwirkt, so dafs sich die Reaction im Ganzen folgendermafsen darstellt: $Fe_2O(NO_3)_4 + 2 HNO_3 + 2 K_4FeC_6N_6 = 2 FeKFeC_6N_6 + 6 KNO_3 + H_2O$.

Die bei den Lösungen bis 1 : 15 durch Ferrocyankalium nicht angezeigten 7 Proc. rühren jedenfalls von dem Verlust der Lösungen an Salpetersäure her, der sich auch durch den Geruch zu erkennen gab. Bei den Lösungen von 1 : 25 an beginnt durch den Wasserzusatz eine wirkliche hydrolytische Zersetzung des $Fe_2O(NO_3)_4$ nach der Gleichung: $Fe_2O(NO_3)_4 + H_2O = 2\,FeOH(NO_3)_2$. Diese entstehende Verbindung, das Monohydroxylnitrat, kann als das Hydrat des basischen Nitrates von Schönbein $Fe_2O(NO_3)_4$ angesehen werden. Bei der Verbindung $FeOH(NO_3)_2$ wird die Einwirkung des Ferrocyankaliums erfolgen nach der Gleichung: $3\,Fe(NO_3)_2OH + 2\,K_4FeC_6N_6 = 2\,FeKFeC_6N_6 + 6\,KNO_3 + Fe(OH)_3$. Das gebildete Hydrat wird nun aber wegen der grofsen Verdünnung nicht mehr reagiren mit der Salpetersäure. Es finden also während der Verdünnung folgende drei Reactionen statt:

1. $Fe(NO_3)_3 + H_2O = Fe(NO_3)_2 . OH + HNO_3$
2. $Fe(NO_3)_2OH + Fe(NO_3)_3 = Fe_2O(NO_3)_4 + HNO_3$
3. $Fe_2O(NO_3)_4 + H_2O = 2\,Fe(NO_3)_2 . OH$

oder zusammengefafst: $2\,Fe(NO_3)_3 + 2\,H_2O = 2\,Fe(NO_3)_2 . OH + 2\,HNO_3$. Von diesem Punkte schreitet die Hydrolyse fort nach den Gleichungen:



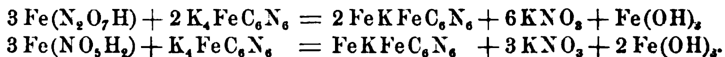
$$Fe(NO_3)_2 . OH + H_2O = FeNO_3(OH)_2 + HNO_3$$
$$FeNO_3(OH)_2 + H_2O = Fe(OH)_3 + HNO_3.$$

Zur Erklärung der zweiten Thatsache, dafs die verdünnten Lösungen, in denen man Nitrate nachweisen kann, farblos sind, glauben Verfasser annehmen zu müssen, dafs die Mono- und Dihydroxylverbindungen nicht basische Nitrate, sondern Derivate der Disalpetersäure und Orthosalpetersäure sind, so dafs man sie als folgende Salze ansehen mufs:



$Fe(NO_3)_3$	$Fe(N_2O_7H)$	$Fe(NO_5H_2)$
Metanitrat	Dinitrat	Orthonitrat

Hiernach würden diese Verbindungen nicht als basische Eisensalze, sondern als saure Salze der betreffenden Salpetersäuren anzusehen sein und daher ihre Farblosigkeit nicht auffallen. Bei der Einwirkung von Ferrocyankalium auf das Dinitrat und Orthonitrat finden die Umsetzungen statt:



$$3\,Fe(N_2O_7H) + 2\,K_4FeC_6N_6 = 2\,FeKFeC_6N_6 + 6\,KNO_3 + Fe(OH)_3$$
$$3\,Fe(NO_5H_2) + K_4FeC_6N_6 = FeKFeC_6N_6 + 3\,KNO_3 + 2\,Fe(OH)_3.$$

Das heifst: Da von dem Kalium nur das Metanitrat (KNO_3) existirt, so findet nur eine Umsetzung von zwei Dritteln bezw. einem Drittel des Eisens mit dem Ferrocyankalium zu Berlinerblau

statt, während ein Drittel bezw. zwei Drittel des Eisens sich als Hydroxyd abscheiden. Die verschiedenen Verbindungen befinden sich in den Lösungen in bestimmten Gleichgewichtsverhältnissen, die stabil bleiben, so lange die Bedingungen unverändert bleiben. Werden diese aber verändert, z. B. durch Hinzufügung von Ferrocyankalium, so kann die Wirkung der Hydrolyse vollkommen wieder aufgehoben werden. — 2. *Ferrisulfat.* Das Sulfat wurde in ähnlicher Weise wie das Nitrat dargestellt und wurden verdünnte Lösungen von 1 g : 10 ccm bis 1 g : 120000 ccm zu den Beobachtungen verwendet. Die Lösungen 1 : 10 bis 1 : 500 waren sofort gelbroth gefärbt und blieben klar, die übrigen, in denen sofort eine Farbe nicht erkennbar war, trübten sich nach und nach und nahmen eine Ockerfarbe an bis auf die Lösung 1 : 120000, welche nur opalisirend wurde. Nach 15 Tagen waren die Lösungen bis 1 : 500 unverändert; in den Lösungen von über 1 : 500 bis 1 : 20000 hatte sich ein rother krystallinischer Niederschlag gebildet, während die Lösung farbloser geworden war; dagegen hatte sich in den noch verdünnteren Lösungen, welche vollständig farblos geworden waren, ein flockiger, ockerfarbiger Niederschlag abgesetzt. Die Lösung 1 : 120000 war unverändert. Beim Hinzufügen von Ferrocyankalium färbten sich die Lösungen bis 1 : 8000 sofort, diejenigen bis 1 : 64000 allmählich, die übrigen überhaupt nicht. Bei den Lösungen von 1 : 500 an bis 1 : 35000 wurde der rothe Niederschlag blau und löste sich beim Hinzufügen von mehr Ferrocyankalium vollständig. Von 1 : 60000 an wurde der Niederschlag auch mehr oder weniger bläulich, er löste sich jedoch nicht. Hiernach findet auch beim basischen Sulfat durch Zufügen von Ferrocyankalium die Wiederherstellung des normalen in Flüssigkeiten statt, in denen die Menge des Wassers nicht hinreichend ist, um die Wirkung der Schwefelsäure auf das Ferrohydroxyd zu verhindern. In Lösungen von 1 : 60000 ist die hydrolytische Zersetzung des Ferrisulfates vollkommen; das Eisenoxyd ist hier nicht im colloidalen Zustande vorhanden. Bei Verdünnungen bis 1 : 20 ist die Zersetzung nicht wahrnehmbar; sie wird allmählich stärker und beträgt bei 1 : 200 ungefähr ein Drittel und bei 1 : 2000 etwa zwei Drittel des Salzes. Auch beim Sulfat bildet sich zuerst Monohydrat und dann Dihydrat. Diese sind aber eigentliche basische Salze, wie aus ihrer Färbung hervorgeht. Nach den Resultaten der Verfasser stehen die Mengen Wasser, welche zur völligen hydrolytischen Zersetzung der Salze erforderlich sind, für die Säurereste Cl, NO_3, $\frac{SO_4}{2}$ im Verhältnisse

1 : 0,99 : 0,61. Dieses Verhältnifs ist ungefähr dasselbe, wie es Thomsen aus den thermochemischen Untersuchungen für die Avidität der entsprechenden drei Säuren fand, nämlich 1 : 1 : 0,49.

P. Petit. Action de l'acide carbonique des eaux sur le fer [1]. — Verfasser studirte die Ursachen der zerstörenden Einwirkung von weichen Wässern auf Eisen. Giebt man in eine gegen Phenolphtaleïn neutrale Lösung von Calciumbicarbonat Eisenfeilspäne oder Eisenpulver, so scheidet sich alsbald eine gewisse Menge Kalk ab, während gleichzeitig Eisen in Lösung geht. Aus einer Lösung von 638 mg Calciumbicarbonat wurden durch Eisen 322 mg Calciumcarbonat gefällt. Wenn man andererseits in mit Kohlensäure gesättigtes Wasser Eisenpulver gab, so lösten sich 500 mg Eisen als Ferrocarbonat im Liter unter Entwicklung einer äquivalenten Menge Wasserstoff. Die Ferrocarbonatlösung setzt an der Luft einen Niederschlag des Eisenoxyduls ab. Im Grofsen mit Moselwasser angestellte Versuche zeigten dieselben Erscheinungen. Das natürliche Moselwasser löst 3,15 mg Eisen pro Liter, nach dem Einleiten von etwas Kohlensäure 200,6 mg, dagegen nach Zugabe von Kalk bis zur schwachen Färbung des Phenolphtaleïns nur unbestimmbare Spuren Eisen. Da in Folge Zersetzung des Ferrocarbonats durch den Sauerstoff der Luft die Kohlensäure immer wieder frei wird, so kann selbst ein geringer Kohlensäuregehalt eines Wassers einen grofsen zerstörenden Einflufs auf eiserne Röhren und Gefäfse ausüben. Verfasser untersuchte auch den Eisen zerstörenden Einflufs anderer Salze [$CaCl_2$, $NaCl$, Na_2SO_4, $Ca(NO_3)_2$] und fand, dafs Lösungen, welche 0,091 bis 0,110 g dieser Salze in 1 Liter enthalten, auf Eisen einwirken. Bei den Versuchen, wo die Salzlösungen keine Kohlensäure enthielten, waren nur Spuren von Eisen gelöst, dagegen waren mehr oder minder grofse Mengen (7,7 bis 4,2 Thle. auf 100 Thle. zugefügtes Eisen) oxydirt und auf die Menge dieses oxydirten Eisens war das Vorhandensein von Kohlensäure ohne Einflufs. Bei jedem Salz finden dabei besondere Umsetzungen statt. Die Natriumsulfatlösung wurde alkalisch und im Niederschlage fand sich Schwefeleisen bei der kohlensäurehaltigen Salzlösung, bei den Lösungen von Calciumnitrat enthielt dieselbe Ammoniak. Auch destillirtes Wasser wirkt in Folge seines Sauerstoffgehaltes auf Eisen unter Abscheidung von Eisenoxyd ein. Dagegen wirkt nur die Kohlensäure eisenlösend, namentlich stark ist die Lösung bei Gegenwart von Kaliumsulfat. Diese Versuche wurden bei Luft-

[1]) Compt. rend. **123**, 1278—1280.

abschlufs in vollständig gefüllten Flaschen angestellt. Bei Zutritt von Luft bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht von Eisenoxyd, dagegen bleibt die Menge des gelösten Eisens dieselbe. Mit der Dauer der Einwirkung der Luft wächst aber die Menge des oxydirten Eisens. Verfasser konnte auf diese Weise 36,9 Proc. des zugefügten Eisenpulvers oxydiren.

Kobalt, Nickel.

W. Hempel und H. Thiele[1]) berichteten über eine *Atomgewichtsbestimmung des Kobalts;* die von Remmler[2]) beobachtete Erscheinung, dafs Kobaltihydroxyd durch partielles Lösen in Ammoniaklösungen verschiedener Concentration eine Reihe von Lösungen lieferte, welche verschiedene Atomgewichte für Kobalt ergaben, wurde einer näheren Prüfung unterzogen. Eine gröfsere Menge Kobaltchlorür wurde mit Kaliumhydroxyd fractionirt gefällt, aus den Fractionen wurde reines Kobalt dargestellt und das aus diesem erhaltene Kobaltoxyduloxyd in einem Kohlensäurestrom und dann in Wasserstoff geglüht. Es zeigte sich dabei, dafs das bis zu constantem Gewicht im Kohlensäurestrom geglühte Oxyd sehr schwankende Werthe für das Atomgewicht des Kobalts lieferte (58,788; 58,843; 58,912), wahrscheinlich weil eine geringe nachträgliche Selbstoxydation des reducirten Metalles sich nicht vermeiden liefs. Zur genauen Ermittlung des Atomgewichtes wurde eine andere Methode angewandt, indem sorgfältig gereinigtes Kobalt durch Salzsäure in Chlorür übergeführt, die Lösung mit Hülfe einer besonderen Vorrichtung ohne Verlust eingedampft und in reinem Chlorwasserstoffstrome bei 165° entwässert wurde; dann wurde einerseits die durch die Chloraufnahme bewirkte Gewichtszunahme, andererseits die gebundene Chlormenge in Gestalt von Chlorsilber bestimmt; als Mittelwerth von den aus den Kobaltchlorürwägungen berechneten Atomgewichten wurde Co = 58,64 gefunden, während die Bestimmungen der gebundenen Chlormenge im Mittel Co = 58,77 ergaben. Die Verschiedenheit dieser zwei Zahlen rührt von dem Umstand her, dafs das wasserfreie Kobaltchlorür bei den verschiedenen Operationen eine geringe Wassermenge aufgenommen hat, wobei die erste Zahl etwas niedriger wird. Unter Anwendung der Correction auf den luftleeren Raum erhält man nach der Chlorsilbermethode als wahrscheinlichsten Werth für das Atomgewicht des Kobalts: Co = 58,765,

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 73—105. — [2]) Daselbst 2, 221.

während mit derselben Correction die Methode der Wägung des Metalls und Chlorürs Co = 58,61 und die Methode der Wägung von Oxydul und Metall Co = 58,826 ergaben. Die Zahl 58,765 liegt der von Zimmermann[1]) gefundenen (58,74) sehr nahe, weicht aber von dem von Cl. Winkler[2]) erhaltenen Werthe 59.37 erheblich ab; wahrscheinlich rührt diese Abweichung von dem verschiedenen Reinheitsgrad des zu beiden Versuchsreihen benutzten Kobalts her. Das zu den obenerwähnten Versuchen angewandte Kobalt wurde aus dem durch fractionirte Fällung dargestellten und von fremden Metallen befreiten Kobalthydroxyd erhalten durch Lösen des daraus gebildeten Kaliumkobaltnitrits in reinster Schwefelsäure, vollständiges Zersetzen des Nitrits, Fällen von Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak, Elektrolyse der Lösung, Auswaschen des gebildeten Metalles, Wiederauflösung in reiner Salpetersäure, abermaliges Fällen mit Kaliumnitrit, Zersetzen des Doppeltnitrits mit Schwefelsäure, Zusatz von Ammoniak und Elektrolyse. Das erhaltene Kobalt wurde nochmals in Salpetersäure gelöst, die Lösung nach Filtriren durch ein aschenfreies Filter eingedampft, das Nitrat durch Glühen zersetzt und das dabei gebildete poröse Kobaltoxyduloxyd im reinsten Wasserstoff reducirt. Das so hergestellte Kobalt schloſs Wasserstoff in wägbarer Menge nicht ein und war, wenn bei der Darstellung die reinsten Reagentien benutzt worden waren, ohne Rückstand in Salzsäure löslich. Für die Darstellung und Prüfung der bei den Untersuchungen angewandten Säuren und Reagentien werden besondere Vorschriften gegeben. Rücksichtlich der Detailvorschriften muſs auf die Originalabhandlung hingewiesen werden.

Nagendra ch Nâg[3]) berichtete in einer vorläufigen Mittheilung über neue *Kobalt- und Nickelsalze*. Fällt man Kobaltcarbonat mit Kaliumbicarbonat im Ueberschuſs und fügt Brom hinzu, so löst sich das Kobaltcarbonat langsam mit grüner Farbe unter Kohlensäureentwicklung; wird die gebildete Lösung mit Alkohol und Aether gefällt, scheidet sich die entstandene Verbindung mit dem Kaliumbicarbonat aus, alles Brom bleibt in Lösung als Bromid. Die ausgefällte bromfreie Verbindung ist sehr zersetzlich und lieſs sich nicht isoliren, wahrscheinlich ist es ein den Ferraten entsprechendes Oxydationsproduct. Nickel bildet keine entsprechende Verbindung. Wendet man bei der Darstellung statt Kaliumbicarbonat Natriumacetat an, so entsteht eine dunkel-

---

[1]) JB. f. 1886, 49. — [2]) Zeitschr. anorgan. Chem. **8**, 11 u. 291. — [3]) Daselbst **13**, 16.

braune Lösung, die beim Versetzen mit Kaliumbicarbonat wieder grün wird. Die Nickelsalze liefern bei der Behandlung mit Natriumacetat und Brom eine dem Kaliumdichromat ähnlich gefärbte Lösung, welche beim Kochen grün wird, indem gleichzeitig eine violette Nickelverbindung ausfällt; diese Verbindungen sind wahrscheinlich niedrigere Oxydationsproducte.

Euthyme und Boris Klimenko[1]) berichteten über die Reaction *der unterchlorigen Säure mit Chlorkobalt und Chlormangan.* Sie liefsen unterchlorige Säure in wässriger Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur auf die genannten Chloride in bestimmten Mengen einwirken und bestimmten die dabei entstehenden Mengen von Kobaltsesquioxyd und Manganhyperoxyd. Bei der Einwirkung der Säure auf Chlorkobalt stehen die Mengen des gebildeten Kobaltoxyds in einer gewissen Abhängigkeit zu der vermehrten oder verminderten relativen Menge der zugesetzten unterchlorigen Säure, sowie auch zu Chlorkobalt, doch ist die Menge des Kobaltoxyds bei Vermehrung der unterchlorigen Säure auf ein und dieselbe Menge Chlorkobalt geringer als bei Vermehrung des Chlorkobalts auf ein und dieselbe ursprüngliche Menge unterchloriger Säure. Bei einer relativ grofsen Menge der Säure wird erst dann mehr Kobaltoxyd erzielt, wenn das Verhältnifs der Mengen von Kobaltchlorid und unterchloriger Säure gleich 2:3 ist. Bei der Reaction zwischen Chlormangan und unterchloriger Säure ist die Abhängigkeit der gebildeten Mengen von Manganhyperoxyd von den angewandten Mengen von Reagentien der bei Kobalt beobachteten gerade entgegengesetzt. — Bei relativ gröfserer Menge unterchloriger Säure wird mehr Manganhyperoxyd erzielt wenn das Verhältnifs der Mengen von Chlormangan und unterchloriger Säure gleich 1:2 ist.

O. F. Wiede und K. A. Hofmann[2]) berichteten in einer vorläufigen Mittheilung über *eine neue Classe von Metallammoniakverbindungen.* Durch Einwirkung von Stickoxyd auf ein wässriges Gemisch von Kobaltohydroxyd und Ammoniak mit Schwefelkohlenstoff tritt zuletzt Schwarzfärbung des suspendirten Niederschlages ein, und aus dem Gemisch scheiden sich schliefslich schwarze Krystallkörner aus, welche sich durch Schlämmen mit Alkohol von den amorphen Nebenproducten trennen lassen. Die Krystalle sind schwarze, diamantglänzende Rhomboëder; sie werden mit Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet, ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $Co_2(NH_3)_6C_2S_7$. Die Verbindung

[1]) Ber. 29, 478. — [2]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 379—384.

ist in Wasser sehr schwer löslich und wird dabei wahrscheinlich zersetzt; Natronlauge löst sie mit dunkelgelbgrüner Farbe; starke Säuren zersetzen leicht unter Abscheidung von Schwefel. Der Körper wird als ein Salz des Kobaltisulfides mit der Trithiokohlensäure im Sinne der längst bekannten Kobaltammoniaksalze aufgefaſst. Die Verbindung läſst sich auch erhalten bei der Einwirkung von Kobalthydroxyd auf sich eben bildende Schwefelkohlenstoffammoniakverbindungen. Das oben erwähnte Einleiten von Stickoxyd scheint nur eine mechanische Wirkung ausgeübt zu haben. Entsprechende Verbindungen lassen sich auch von anderen Metallen erhalten; so giebt Nickelhydroxyd mit Ammoniak und Schwefelkohlenstoff schlieſslich rubinrothe, durchsichtige Krystallnadeln von $Ni(NH_3)_3CS_3$, welche in Wasser schwer, in Natronlauge leicht mit gelbrother Farbe löslich sind. Fügt man zu concentrirtem, wässrigem Ammoniak Ferrihydroxyd und Schwefelkohlenstoff, so entstehen in der Wärme schwarze, anscheinend tetragonale Krystallprismen mit violettem Flächenschimmer, welche an der Luft äuſserst zersetzlich sind und die Zusammensetzung $Fe_2(NH_3)_6C_2S_7 + 2H_2O$ besitzen.

S. M. Jörgensen[1]) lieferte in Fortsetzung früherer Untersuchungen Beiträge zur *Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen.* Bei der Behandlung von Pentamminroseosulfat mit Ueberschuſs von Oxalsäurelösung erhielten Gibbs und Genth das sogenannte Acid oxalosulfate of purpureocobalt und aus diesem wieder das entsprechende neutrale Oxalosulfat; später hatte Gibbs eine andere Auffassung der Constitution dieser Salze, indem er sie als Roseosalze betrachtete; die von ihm gegebene Erklärung lieſs sich doch nicht mit den Reactionen der Salze in Einklang bringen. Jörgensen hat daher nicht nur die genannten Salze, sondern auch die Einwirkung der Oxalsäure auf andere Reihen von Kobaltammoniaksalzen näher untersucht, wobei es sich ergeben hat, daſs das saure Oxalosulfat von Gibbs und Genth das saure Sulfat einer Reihe Oxalopurpureosalze darstellt, welche die allgemeine Formel $\overline{C_2O_4-NH_3-Co}(NH_3)_4X$ haben und somit den Sulfatopurpureokobaltsalzen ganz entsprechen, indem der divalente Oxalsäurerest nicht durch Kalksalze angezeigt wird. Das neutrale Oxalosulfat hat nicht die von Gibbs und Genth angenommene Zusammensetzung, sondern stellt das neutrale Oxalopurpureosulfat dar; das von Gibbs dargestellte „saure Roseooxalat“ ist ein

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 416—455.

saures Oxalopurpureooxalat. Das *saure Oxalopurpureopentamminsulfat*, $C_2O_4(Co . 5NH_3)SO_4H . H_2O$, durch Lösen von Roseosulfat (1 g) und krystallisirte Oxalsäure (0,4 g) in siedendem Wasser (25 ccm), Erhitzen der Lösung etwa $^1/_2$ Stunde im Wasserbade, Erkaltenlassen, Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure (5 ccm) und dann in kleinen Antheilen mit 95 proc. Weingeist (50 bis 60 ccm) erhalten, bildet einen blättrig krystallinischen, rosa-chamois gefärbten Niederschlag und krystallisirt bisweilen (in der Kälte) mit $2H_2O$; beim Erwärmen mit halbconcentrirter Salzsäure löst es sich mit violetter Farbe und scheidet gleichzeitig Chloropurpureochlorid ab. Das *normale Sulfat*, $[C_2O_4 . (Co 5NH_3)]_2SO_4$, $3H_2O$, aus dem sauren Sulfat (2 g) durch Lösen in kaltem Wasser (200 ccm), Neutralisation mit ganz verdünntem Ammoniak und Versetzen mit 95 proc. Weingeist (etwa 100 ccm) erhalten, bildet einen rosenrothen, aus mikroskopischen, sehr kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher ziemlich schwer löslich ist. Das *saure Oxalat*, $[C_2O_4(Co 5NH_3)]_2 . C_2O_4, 4C_2H_2O_4$, beim Erhitzen von Roseooxalat (4 g) mit Oxalsäure (3,1 g) und Wasser (30 ccm) in einer Probirröhre im Wasserbade, Erkalten mit dem Bad und Umrühren erhalten, bildet hochrothe, dünne, sechsseitige Tafeln. Aus der Mutterlauge entsteht bei schwachem Uebersättigen mit Ammoniak *normales Oxalat*, $[C_2O_4(Co 5NH_3)]_2 . C_2O_4$, in verhältnifsmäfsig geringer Menge; es bildet einen fast hochrothen Niederschlag, aus sehr kleinen Octaëdern bestehend, und ist in Wasser fast unlöslich. Das *saure Jodid*, $C_2O_4(Co 5NH_3)J . HJ$, aus Roseooxalat, Oxalsäure und Wasser durch Erhitzen und nach dem Erkalten durch Versetzen mit Jodwasserstoffsäure erhalten, bildet einen gelbrothen, glänzenden, krystallinischen Niederschlag. *Normales Jodid*, $C_2O_4 . (Co, 5NH_3)J . 1^1/_2H_2O$, durch Neutralisation der Lösung des vorhergehenden Salzes mit ganz verdünntem Ammoniak und Fällen mit Weingeist als Niederschlag erhalten, wird allmählich krystallinisch und bildet zinnoberrothe, mikroskopische Prismen, welche über Schwefelsäure $1^1/_2H_2O$ verlieren und über Wasser wieder aufnehmen. *Saures Bromid*, $C_2O_4(Co 5NH_3)Br . HBr$, durch Erhitzen von Roseooxalat (1 g) mit Oxalsäure (0,4 g) und Wasser, viertelstündiges Stehen der Lösung im Wasserbade, Abkühlen, Versetzen mit 30 proc. Bromwasserstoffsäure (5 ccm) und dann allmählich mit 95 proc. Weingeist (15 ccm) als schöner, fast scharlachrother Niederschlag erhalten, bildet mikroskopische Prismen oder bisweilen Rhombenoctaëder, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind; durch Neutralisation der Lösung dieses Salzes mit ganz verdünntem Ammoniak und Fällen mit Weingeist

in Antheilen entsteht ein rosenrother voluminöser Niederschlag von dem *normalen Bromid*, $C_2O_4(Co\,5\,NH_3)Br\,1^1/_2\,H_2O$, welches über Schwefelsäure alles Wasser verliert und es wieder über Wasser aufnimmt; es ist in Wasser löslich. *Saures Chlorid*. $C_2O_4(Co\,5\,NH_3)Cl.HCl$, analog dem Bromid unter Anwendung von concentrirter Salzsäure (10 ccm) und Weingeist (50 ccm) dargestellt, bildet mikroskopische, kurze Prismen. *Saures Nitrat*. $C_2O_4(Co\,5\,NH_3)NO_3, HNO_3$, aus der erhitzten und dann vollständig erkalteten Lösung von Roseonitrat (1 g) und Oxalsäure (0,4 g) in Wasser (25 ccm) durch Versetzen mit verdünnter Salpetersäure (10 ccm) als rosenrother Niederschlag erhalten, besteht aus äufserst feinen Nadeln, die in Wasser mit saurer Reaction löslich sind. Das *Chloroplatinat*, $[C_2O_4(Co\,5\,NH_3)]_2PtCl_6, 2\,H_2O$, aus den Lösungen vieler Salze der erwähnten Reihe beim Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid erhalten, bildet einen röthlich-chamoisfarbenen Niederschlag, welcher aus mikroskopischen, flachen spitzen Nadeln besteht, deren Seiten gewöhnlich convex sind, und die häufig Rosetten bilden. Es ist in Wasser fast unlöslich. Das von Gibbs beschriebene Oxaloplatinchlorid, $(C_2O_4)_2.(Co_2\,10\,NH_3).PtCl_6$, ist dagegen in Wasser ziemlich leicht löslich und mit dem erwähnten Salz nicht identisch. Durch Schütteln von Roseooxalat (1 g) mit einem kalten Gemisch von gesättigter Oxalsäurelösung (10 ccm) und Wasser (30 ccm) und Versetzen der Lösung mit 1 oder 2 Mol. Natriumplatinchlorid in 10 proc. Lösung entsteht ein rothgelber Niederschlag von einem *Roseo-Oxalat-Platinchlorid*. $C_2O_4.(Co\,5\,NH_3, OH_2)_2.(PtCl_6)_2, 6\,H_2O$, welches auch von dem Gibbs'schen Platinsalz ganz verschieden ist; es verliert bei 80° 4 Mol. Wasser und bei 98° geht alles Wasser weg.

Ferner hat Jörgensen eine sehr schöne, äufserst krystallisationsfähige Reihe *Tetrammin-Oxalopurpureosalze* von der allgemeinen Formel $C_2O_4{=}Co(NH_3)_4X$ dargestellt. *Tetrammin-Oxalopurpureochlorid*, $C_2O_4:Co(NH_3)_4Cl$, erhält man durch Erhitzen von Aquotetramminchlorid (10 g) mit Oxalsäure (10 g) und Wasser (100 ccm) zur Lösung und dann $^1/_2$ Stunde im Wasserbade: glänzende, carmoisinrothe, sechsseitige rhombische Tafeln, die bei einer gewissen Dicke schönen, violett-orangen Dichroismus zeigen. Die wässrige Lösung wird durch Calciumacetat und ein wenig Essigsäure nicht gefällt; seine Lösung in kalter concentrirter Schwefelsäure giebt durch Zutropfen von concentrirter Salzsäure unter guter Abkühlung beim Stehen Praseochlorid in reichlicher Menge, aus welchem das ursprüngliche Salz beim Erhitzen mit Oxalsäure, Erkaltenlassen und Versetzen mit wenig Weingeist in fast der

berechneten Menge wieder entstand. Das Oxalochlorid kann lange Zeit im Wasserbade mit Natriumnitrit und etwas Essigsäure erhitzt werden, ohne dafs sich weder Flavo- noch Croceosalz bilden, während Aquotetrammin-Chloropurpureokobaltchlorid in dieser Weise Flavosalz und Praseochlorid das Croceochlorid liefert. Das Oxalochlorid geht durch Kochen mit Ammoniak nicht in Roseosalz über, mit Silberoxyd und Wasser liefert es *Tetrammin-Oxalopurpureokobalthydrat.* Das Chlorid ist in etwa 140 Thln. kalten Wassers mit carmoisinrother Farbe löslich; die Lösung wird von verdünnter Salzsäure beim Stehen vollständig, von Bromwasserstoffsäure unvollständig, von verdünnter Salpetersäure beim Stehen und von verdünnter Schwefelsäure erst beim längeren Stehen gefällt; Zusatz von Weingeist vervollständigt die Fällung; Wasserstoffsiliciumfluorid fällt erst auf Zusatz von wenig Weingeist, Wasserstoffplatinchlorid sogleich, Kaliumplatinchlorür durch Schütteln. Mehrere andere Reactionen werden beschrieben. — *Oxalobromid,* $C_2O_4{=}Co(NH_3)_4Br$, aus der gesättigten Chloridlösung durch Ueberschufs halbconcentrirter Bromwasserstoffsäure und Weingeist erhalten, ist dem Chlorid zum Verwechseln ähnlich. — *Oxalosulfat,* $[C_2O_4{=}Co(NH_3)_4]_2SO_4, 2H_2O$, aus dem Chlorid (1 g) in kaltem Wasser (150 ccm) auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (10 ccm) und Weingeist (75 ccm in Antheilen) als carmoisinrothes Krystallpulver erhalten, bildet mikroskopische, rhombische Tafeln, die in kaltem Wasser nicht eben leicht löslich sind. — *Chloroplatinat,* $[C_2O_4{=}Co(NH_3)_4]_2PtCl_6, H_2O$, durch Fällen einer Lösung des Chlorids in 150 Thln. Wasser mit Wasserstoffplatinchlorid als chamois gefärbtes Magma (dünne Nadeln) erhalten, verändert sich beim Umrühren oder Stehenlassen gänzlich und bildet dann ein scharlach- bis carminrothes Pulver aus mikroskopischen rectangulären oder quadratischen Tafeln bestehend, deren Ecken durch Pyramidenflächen abgestumpft sind. Fast ganz unlöslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. *Chloroplatinit,* $[C_2O_4{=}Co(NH_3)_4]_2PtCl_4 . 1^1/_2 H_2O$, durch Fällen der wässrigen Lösung des Chlorids (1:150) mit Kaliumplatinchlorür beim Stehenlassen erhalten, bildet einen fast carmoisinrothen, krystallinischen Niederschlag von mikroskopischen flachen, ziemlich langen, oftmals einseitig gezähnten, fast halb farrenkrautähnlichen Nadeln. — *Oxalooxalat,* $[C_2O_4{=}Co(NH_3)_4]_2 . C_2O_4$, wird durch Erhitzen von dem Chlorid (1 g) mit Wasser (25 ccm) und verdünntem Ammoniakwasser (10 ccm) längere Zeit und Versetzen der gebildeten heifsen Lösung mit Oxalsäure in geringem Ueberschufs nach dem Erkalten ausgeschieden und bildet einen prachtvoll glänzenden, rothvioletten,

krystallinischen Niederschlag von mikroskopischen, wesentlich rhomboidalen, in kaltem Wasser schwer löslichen Tafeln. — *Dichrokobaltchlorid* (2 g) wird durch Behandeln mit einer Lösung von Oxalsäure (2 g) in Wasser (20 g) unter schwachem Erwärmen und Umrühren in ein indigblaues, glänzendes Krystallpulver von einem Chloridoxalat verwandelt, welches in schöner Gestalt erhalten wird, wenn man reines Dichrochlorid (2 g) mit einem kalten Gemisch von 20 ccm gesättigter Oxalsäurelösung und 20 ccm Wasser übergiefst und die gebildete blaue Lösung schwach erwärmt. Wendet man eine Lösung von Oxalsäure in gleichen Volumen Wasser und Weingeist (95 Proc.) an, so ist die Umwandlung des Dichrochlorids in das blaue Salz fast eine vollständige, das Product ist in kaltem Wasser fast unlöslich und besitzt die Zusammensetzung $C_2O_4Co(NH_3)_3Cl . ^1/_2 H_2O$.

Weiter hat Jörgensen die Einwirkung von Oxalsäure auf Ammoniumdiamminkobaltnitrit studirt und dabei eine sehr eigenthümliche Reihe *Nitrodiamminkobaltoxalate* von der allgemeinen Formel $(NO_2)_2Co(NH_3)_2C_2O_4 . M$ erhalten, deren Bildungsweise und Existenz in hohem Grade die von ihm [1]) angenommene Constitution der Diamminkobaltnitrite als $(NO_2)_2Co(NH_3)_2(NO_2)_2M$ bestärken, indem sie zeigen, dafs die vier Nitrogruppen dieser Salzreihe zwei und zwei verschieden gebunden sind. Durch Lösen von Ammoniumdiamminkobaltnitrit (5 g) in heifsem Wasser (25 ccm), Versetzen der Lösung mit gesättigter Oxalsäurelösung (25 ccm) und Erhitzen fünf Minuten im siedenden Wasserbade scheidet sich besonders beim Erkaltenlassen ein brauner, grober Krystallsand ab, welcher aus mikroskopischen, kurzen, dicken, rhomboëderähnlichen Tafeln besteht. Ausbeute 3,5 g. Das Salz kann aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden. Nähere Untersuchungen zeigten, dafs *dieses Ammoniumsalz* die Zusammensetzung



$$[(NO_2)_2Co(NH_2)_2 . C_2O_4]_2 . \overset{II}{Co} , (NO_2)_2 . Co(NH_3)_2 . C_2O_4 . NH_4 . 9 H_2O$$

besitzt. Durch Fällen der kalt gesättigten Lösung des Salzes mit Sibernitrat entsteht ein entsprechendes *Silbersalz*, welches braune, schwer lösliche, dem Ammoniumsalz ähnliche, mikroskopische Krystalle bildet. Von den $9 H_2O$ entweichen 3 über Vitriolöl. — Beim Zusatz von verschiedenen löslichen Luteosalzen zu der kalt gesättigten Lösung des Ammoniumsalzes entsteht ein *Luteosalz*, welches in kaltem Wasser fast unlöslich ist; es ist sehr klein krystallinisch, aber ganz von Gestalt des entsprechenden Ammonium-

---

[1]) JB. f. 1885.

salzes und enthält $6\,H_2O$, wovon 3 über Schwefelsäure entweichen. Diese Salze leiten sich von einer Säure $(NO_2)_2Co(NH_3)_2 . C_2O_4H$ ab. Das Ammoniumsalz dieser Säure: *Ammonium-Dinitrodiammin-kobaltoxalat*, $(NO_2)_2Co . (NH_3)_2 . C_2O_4 . NH_4 , H_2O$, wird aus Ammonium-diamminkobaltnitrit (20 g) erhalten, indem man dieses Salz in warmem Wasser (100 ccm) löst und bei 50° mit einer ebenfalls 50° warmen Lösung von Oxalsäure (10 g) in Wasser (50 ccm) fällt; der Niederschlag bildet sich bald und nimmt im Laufe von 24 Stunden zu, er wird in näher angegebener Weise behandelt, mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet; die Verbindung bildet dann mikroskopische, rhombische, häufig an den langen Seiten etwas eingeschnittene Prismen, die neben Schwefelsäure langsam, bei 90° schnell 1 Mol. Wasser verlieren und in 30 Thln. Wasser löslich sind. Die entsprechende Säure bildet sich nicht durch Lösen des Salzes in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Weingeist, denn dabei wird wieder das Ammoniumsalz erhalten; die *Säure* löst sich in wässriger Lösung beim Behandeln des feingepulverten Silbersalzes mit der berechneten Menge normaler Salzsäure. — Die kalt gesättigte Lösung des Ammoniumsalzes wird durch fast alle Metallsalzlösungen gefällt, indem braune krystallinische Niederschläge gebildet werden; von den dabei gebildeten Salzen sind folgende untersucht worden: *Natriumsalz*, $(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . C_2O_4 . Na , 2\,H_2O$, aus dem Ammoniumnitrooxalat (2 g) durch Erhitzen bis zum Kochen mit Natriumnitrit (2 g) und Wasser (30 ccm) und Erkalten der Lösung erhalten, bildet braune, glänzende, mehrere Millimeter lange Prismen, welche bei 100° in fünf bis sechs Stunden alles Krystallwasser verlieren, und es dann über Wasser wieder aufnehmen. Das entsprechende *Silbersalz* bildet einen zinnoberrothen Niederschlag von mikroskopischen Prismen mit 1 Mol. Wasser, welche in Wasser nicht ganz unlöslich sind. Das *Kaliumsalz*, aus dem Ammoniumsalz durch Versetzen mit Kaliumacetatlösung (1 : 5) erhalten, bildet einen braunen krystallinischen Niederschlag von mikroskopischen rhombischen Prismen, welche 1 Mol. Wasser enthalten, welches bei 100° entweicht. Das *Baryumsalz*, in entsprechender Weise aus Chlorbaryum erhalten, bildet dunkelbraune Krystalle mit $3\,H_2O$, das Krystallwasser geht bei 100° fort. *Ammonium-Magnesiumsalz*, $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . C_2O_4]_2Mg , (NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . C_2O_4 . NH_4 . 6\,H_2O$, wie das Kaliumsalz, nur mit Anwendung von Magnesiumacetat erhalten, bildet einen gelbbraunen Niederschlag, welcher bei 100° nur Spuren von Krystallwasser verliert; das entsprechende *Ammonium-kobaltsalz* bildet kleine mikroskopische, hexagonal gestreifte Knöpfe

die 3 Mol. Wasser verlieren. — Das *Luteosalz*, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_2 . C_2O_4]_3 . [(NH_3)_6Co] . 6 H_2O$, aus dem Ammoniumsalz dargestellt, ist ganz identisch mit dem oben erwähnten aus dem Ammoniumkobaltsalze dargestellten; verliert neben Schwefelsäure $3 H_2O$. Das *Ammonium-Dinitrodiamminkobaltoxalat* wird durch Stehen unter halbconcentrirter Salzsäure unter zeitweiligem Umrühren in das Ammoniumkobaltsalz umgewandelt; beim Stehen mit concentrirter Salzsäure (10 Thle.) unter Abkühlen löst es sich dagegen mit olivgrüner Farbe und scheidet allmählich *Diaquochloropraseochlorid*[1]) aus. Schliefslich werden einige Bemerkungen gegen Werner's Stereochemie der Metallammoniakverbindungen gemacht. — Aus dem Ammonium-Nitrodiamminoxalat läfst sich leicht unter Abspaltung von Ammoniumoxalat *Nitrodiammin-Nitrodiamminoxalat*, $[(NO_2)_2Co(NH_3)_2]_2C_2O_4$, darstellen, eine Verbindung, welche mit Werner's Theorie nach dem Verfasser unvereinbar ist[2]); das Salz wird durch Lösen von Ammonium-Nitrodiamminoxalat (4 g) in concentrirter kalter Salpetersäure (25 ccm), Stehenlassen der Lösung während einer Stunde und Eingiefsen der ganzen Mischung in kaltes Wasser (50 ccm), Abkühlen, Filtriren, Waschen des Niederschlages mit Weingeist und schliefslich mit absolutem Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure als rothbrauner Niederschlag erhalten, welcher in kaltem Wasser ganz unlöslich, durch warmes Wasser zersetzt wird; beim Erhitzen mit Ammoniumoxalat wird das ursprüngliche Ammonium-Nitrodiamminoxalat zurückgebildet. Mit Ammoniumnitrat, Ammoniak und Wasser in einigen Minuten erhitzt, liefert das normale Oxalat: *Flavokobalt-Nitrodiamminkobaltoxalat*, $(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . C_2O_4 . (NH_3)_4 . Co . (NO_2)_2$, welches nach Umkrystallisation aus heifsem Wasser und langsamem Erkalten lange, flache, bräunlichrothe, schief abgeschnittene Nadeln bildet. Wird das normale Oxalat mit wenig mehr als 2 Mol. Natriumnitrit in wässriger Lösung einige Minuten im Wasserbade erhitzt, so wird alles gelöst und beim Erkalten scheidet sich Natrium-Nitrodiamminoxalat in berechneter Menge aus; das Filtrat enthält Natriumdiamminnitrit.

S. P. L. Sörensen[3]) hat seine *kritischen Präparatenstudien* fortgesetzt und berichtet über die *Darstellung von einigen Kobaltidverbindungen*. Das von Kehrmann[4]) früher dargestellte *Kobaltidkaliumoxalat* und das entsprechende, von Marshall[5]) erhaltene *Ammoniumsalz* lassen sich leicht in jeder Quantität darstellen,

---

[1]) Werner, Zeitschr. anorgan. Chem. 8, 172. — [2]) Daselbst 3, 275. — [3]) Daselbst 11, 1—5. — [4]) JB. f. 1886, 412. — [5]) JB. f. 1891, 532.

indem Kobaltoxalat in Gegenwart von Kalium- oder Ammoniumoxalat in essigsaurer oder oxalsaurer Lösung durch Natriumsuperoxyd, Baryumsuperoxyd, besonders aber durch Bleisuperoxyd oxydirt wird. Zur *Darstellung des Kaliumsalzes* wird eine Mischung von Kobaltcarbonat (25 g), gesättigter Kaliumoxalatlösung (250 ccm) und gesättigter Oxalsäurelösung (200 bis 230 ccm) unter Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles gelöst ist; nach Kühlung bis auf 40° wird Bleisuperoxyd (30 g) und dann unter stetigem Schütteln und wiederholter Kühlung halbverdünnte Essigsäure (50 ccm) in Antheilen zugefügt; nach Stehen in kaltem Wasser und vollständigem Erkalten wird filtrirt, die dabei erhaltene tiefgrüne Lösung wird mit Weingeist nach und nach langsam gefällt und der dabei gebildete Niederschlag auf einem Filter möglichst gut von Flüssigkeit befreit; nach weiterer Reinigung und Waschen mit absolutem Alkohol wird das Product im Dunkeln getrocknet. Ausbeute 72 bis 80 g, aufserdem noch einige Gramm durch Aufarbeiten der Mutterlauge. Das Salz mufs durch Umkrystallisation in näher angegebener Weise gereinigt werden. — Bei der *Darstellung des Ammoniumsalzes* darf man, dessen Leichtlöslichkeit wegen, nur wenig Wasser benutzen; Kobaltcarbonat (50 g), Ammoniumoxalat (150 g), krystallisirte Oxalsäure (50 g) und Wasser (200 g) werden erwärmt, nach Kühlen mit Bleisuperoxyd (60 g) und dann unter Schütteln und Kühlen mit Eisessig (40 bis 50 ccm) versetzt; nach beendigter Reaction wird Weingeist (300 ccm) nach und nach hinzugefügt. Das Product wird in näher angegebener Weise gereinigt, Ausbeute 85 bis 90 g und 10 bis 20 g als zweites Product; nach Reinigung 75 bis 80 g als Hauptproduct und 5 bis 10 g als zweites Product.

E. Dufau[1]) hat ein neues *Kobaltit*, das *Magnesiumkobaltit*, erhalten durch Erhitzen einer Mischung von Kobaltsesquioxyd (150 g) mit Magnesiumoxyd (75 g) zehn Minuten im elektrischen Ofen von Moissan (300 Amp., 70 Volts); das krystallinische, tief granatrothe Product wurde zerquetscht und dann mehrere Tage mit schwach essigsäurehaltigem Wasser in Berührung gelassen. Dabei blieb ein homogener Körper von krystallinischer Structur zurück, welcher unter dem Mikroskope als gröfsere metallglänzende Fragmente und durchsichtige granatrothe Lamellen hervortrat. Dieses Magnesiumkobaltit hat das spec. Gew. 5,06 bei 20°; seine Härte ist geringer als die des Glases, gröfser als die des Flufsspaths; es ist gegen Hitze stabil, wird durch Flufssäure ziemlich leicht gelöst, giebt mit Salzsäure

[1]) Compt. rend. 123, 239.

Chlorentwicklung, während Schwefelsäure und Salpetersäure weniger energisch wirken.

H. Moissan. Étude des borures de nickel et de cobalt [1]. — Die Boride des Nickels und Kobalts, BNi und BCo, werden dargestellt, indem man die Metalle mit pulverförmigem Bor im elektrischen Ofen (300 Ampères und 50 Volts) oder auch im Windofen in einer Wasserstoffatmosphäre einschmilzt. Der erhaltene Regulus wird mit Salpetersäure (1:1) behandelt, welche die in Prismen krystallisirten Boride hinterläfst. Dieselben werden mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und schnell getrocknet, da sie sich an der feuchten Luft verändern. Das Bornickel hat das spec. Gewicht 7,39, das Borkobalt 7,25 bei 18°; beide ritzen schwierig Quarz und sind magnetisch. Chlor zersetzt die Boride bei mäfsiger Wärme unter Feuererscheinung. Ebenso verbrennen dieselben beim Erhitzen im Sauerstoffstrom; auch Schwefeldampf bei 700°, Kaliumchlorat, Salpeter, Soda zersetzen bei höherer Temperatur diese Boride mehr oder weniger lebhaft. Wasserdampf bei dunkler Rothgluth liefert Metalloxyd und Borsäure. Salzsäure ist fast ohne Wirkung; lebhafter greift Salpetersäure, sehr lebhaft Königswasser an. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht ein, dagegen entwickelt sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure schweflige Säure.

G. Chesneau. Recherches sur les sulfures de cobalt et de nickel [2]. — Beim Studium der Einwirkung von Alkalipolysulfiden auf Kobalt- und Nickelsalze kam Verfasser zu Resultaten, welche von denen von de Koninck und Villiers verschieden waren, die aber im Stande sind, einige Eigenthümlichkeiten bei der Fällung dieser Metalle als Sulfide aufzuklären. Verfasser beobachtete, dafs reine Natriummonosulfidlösung mit Kobaltchlorür einen in ersterem vollkommen unlöslichen Niederschlag giebt, dafs dagegen der Niederschlag, welchen eine bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefel gesättigte Natriumsulfidlösung (3,7 Mol. Schwefel auf 1 Mol. Natron) mit Kobaltchlorür im Ueberschufs erzeugt, zwar an Natriummonosulfid, auch beim Digeriren mit einem grofsen Ueberschufs, nur ein wenig Schwefel abgiebt, sich aber mit dunkelbrauner Farbe in beträchtlichen Mengen (bis zu 6 g in einem Liter) in mit Schwefel gesättigtem Natriumsulfid löst. Diese Kobaltlösung ist zwar sehr leicht oxydirbar, doch hält sie sich bei Luftabschlufs sehr lange und läfst sie weder

[1] Bull. soc. chim. [3] 15, 1268; vergl. Compt. rend. 122, 424. — [2] Compt. rend. 123, 1068—1071.

durch Kochen noch durch Zusatz von concentrirter Natriumsulfatlösung Kobaltsulfid fällen; dagegen wird durch Chlorammonium das Natriumpolysulfid unter reichlicher Schwefelabscheidung zersetzt und das Kobaltsulfid in Folge dessen gefällt. Wenn man Kobaltsulfid im Ueberschufs in Natriumsulfidlösungen von verschiedenem Schwefelgehalt giebt, so findet man, dafs die Löslichkeit des Kobalts nur gering ist, so lange das Natriumsulfid nicht mit Schwefel gesättigt ist, und ferner um so geringer ist, je verdünnter die mit Schwefelsäure gesättigte Lösung ist. Das Kobaltsulfür (CoS) löst sich zwar gleichfalls in Natriumpolysulfid, aber viel weniger stark, als das obige Kobaltpersulfid, welches beim Fällen einer Kobaltlösung durch Natriumpolysulfid entsteht und der Formel CO_2S_7 entspricht. Dieses Sulfid ist aber bei der Fällung meist noch mit Schwefel gemischt. Beim Verdampfen im Vacuum scheiden sich aus der gesättigten Kobaltpersulfidlösung schwarze, glänzende Krystallblättchen ab. Kalium- und Ammoniumpolysulfid verhalten sich ebenso wie das Natriumpolysulfid, doch ist das Kobaltpersulfid in Ammoniumpolysulfid weniger löslich, als in Natriumpolysulfid. Die Nickelsalze geben mit Natriumpolysulfid einen Niederschlag anscheinend von ähnlicher Zusammensetzung, wie sie das Kobaltpersulfid hat, doch ist dieser sehr stark mit dunkelbrauner Farbe löslich in Natriummonosulfid, dagegen nur sehr wenig löslich in mit Schwefel gesättigter Natriumsulfidlösung. Nickelsulfür (NiS) löst sich gleichfalls leicht in Natriummonosulfid.

A. Granger. Sur quelques combinaisons du phosphore avec le fer, le nickel et le cobalt [1]). — Erwärmt man die Chloride von Eisen, Nickel und Kobalt im Phosphordampf auf dunkle Rothgluth — höhere Temperatur ist unzweckmäfsig, — so entstehen neben Phosphortrichlorid die Sesquiphosphüre der genannten Metalle, Fe_2P_3, Ni_2P_3 und Co_2P_3, welche man in reinem Zustande erhält, wenn man das erhaltene Reactionsproduct mit salzsäurehaltigem Wasser auskocht. Das Eisensesquiphosphür bildet graue, glänzende Kryställchen, welche in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlöslich sind, dagegen im Chlorstrom bei Rothgluth langsam zersetzt werden. Es ist nicht magnetisch. Das Nickelsesquiphosphür ist grau und von schiefriger Structur, das Kobaltsesquiphosphür ist schwarz, metallisch glänzend und sehr spröde. Beide Substanzen verhalten sich wie das Eisensesquiphosphür, werden aber von Chlor bei Rothgluth nicht zersetzt; zum Zweck

[1]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1086; Compt. rend. 122, 936, 1484; 123, 176.

der Analyse löst man sie daher in einer alkalischen Bromlösung. Erst bei heller Rothgluth geben diese Phosphüre einen Theil ihres Phosphors ab. Phosphide der genannten Metalle entstehen, wenn man auf die durch Reduction der Oxyde bei niederer Temperatur dargestellten Metalle bei höherer Temperatur Halogenverbindungen des Phosphors einwirken läfst. Eisen und Phosphortrichlorid liefern bei Rothgluth neben Eisenchlorür das in kleinen Prismen krystallisirende graue Phosphid, Fe_4P_3, welches in Königswasser schwer löslich ist und schon von Struve durch Reduction des Phosphats im Wasserstoffstrom erhalten wurde. Das Nickelphosphid, Ni_2P, welches bei heller Rothgluth und längerem Erhitzen entsteht — bei kürzerer Einwirkung entsteht zunächst das schon von Pelletier beobachtete Phosphid, Ni_5P_2 — bildet glänzende, gelblich-weifse Krystalle. Bei noch höherer Temperatur, im Porcellanrohr, entsteht das stahlgraue Kobaltphosphid, Co_2P. Die beiden letzteren Verbindungen lösen sich leicht in Salpetersäure und Königswasser.

C. Loring Jackson und A. M. Comey. Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumkobalticyanid[1]). — Kocht man eine concentrirte Lösung von Kaliumkobalticyanid mit dem gleichen Volumen starker Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich intensiv roth und scheidet nach zwei Stunden eine halbfeste gelatinöse Masse aus; im Filtrat sind Salpeter und Blausäure enthalten. Diese rothe gelatinöse Substanz wird mit Wasser gewaschen; sie wird beim Trocknen im Vacuum graugrün, doch kehrt an der Luft in Folge von Wasseranziehung die rothe Farbe zurück. Die Zusammensetzung der Substanz entspricht der Formel $KH_2Co_3(CN)_{11}.H_2O$. Während das Rohproduct in Wasser unlöslich ist, löst sich der ausgewaschene Niederschlag in Wasser von 60° leicht auf. Der Verdampfungsrückstand davon stellt einen rothen Firnifs dar, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich ist, indefs durch warmes Wasser allmählich löslich gemacht werden kann. Die wässrige Lösung besitzt saure Reaction und giebt mit überschüssigem Silbernitrat einen Niederschlag $Ag_3Co_3(CN)_{11}.H_2O$ und mit Baryumnitrat einen Niederschlag $BaHCo_3(CN)_{11}.1^1/_2H_2O$. Die freie Säure, $H_3Co_3(CN)_{11}$, durch Behandlung von Kobalticyanwasserstoffsäure mit Salpetersäure dargestellt, gleicht sehr ihrem sauren Kaliumsalz; sie giebt beim Trocknen Blausäure ab und ist vermuthlich als Kobaltokobalticyanwasserstoffsäure aufzufassen.

Stanger und Blonnt. Perfectionnement dans le traitement

[1]) Ber. 29, 1020.

des minerais de nickel pour l'extraction du nickel. F. P. Nr. 253786 [1]). — Aus den im Wesentlichen aus Nickel- und Magnesiumsilicaten bestehenden Nickelerzen wird in bekannter Weise durch Behandlung mit Kochsalz oder dergl. und Schwefelsäure und Fällen des Eisens mit Kalk eine Lösung von Nickelsulfat hergestellt. Das daraus durch Soda, Magnesia oder Kalk hergestellte und gut ausgewaschene Nickeloxyd wird nochmals und zwar in Salzsäure gelöst, worauf bei nochmaliger Fällung ein schwefelfreies Oxyd erhalten wird.

Gustav Kroupa. Der amerikanische Procefs der Nickelgewinnung [2]). — Die in Haufen gerösteten canadischen Nickelerze — Magnetkiese mit 3 Proc. Nickel und 3 Proc. Kupfer — werden meist im Herreshof'schen Wassermantelofen auf Rohstein (I) verschmolzen. Die Verarbeitung des letzteren auf Concentrationsstein (II) erfolgt in der Bessemeranlage, welche, wie die folgenden Analysen zeigen, alles Eisen verschlackt und den Schwefelgehalt verringert:

	I	II
Cu . . .	20 Proc.	43,36
Ni . . .	18 bis 23 „	39,96
Fe . . .	25 „ 35 „	0,3
S . . .	20 „ 30 „	13,76
Ag		0,024
Au		0,00034 bis 0,0017.

Die beim Bessemern fallende Schlacke, welche 3,5 Proc. Ni und 2 Proc. Cu enthält, geht in den Betrieb zurück. Zur Darstellung von Kupfernickellegirungen wird der Concentrationsstein abgeröstet und mit Holzkohle oder Gasen reducirt; zur Gewinnung von Nickeloxyd oder metallischem Nickel dagegen wird er in Schachtöfen mit Natriumsulfat und Coks verschmolzen.

H. W. Edwards. Bessemern von Nickelstein [3]). — Der Verfasser bespricht ebenfalls die Verarbeitung canadischer Nickelerze und beschreibt eingehend das Bessemern des Rohnickelsteins; der Schwefel entweicht zum Theil als Schwefelsäureanhydrid. Es ist bemerkenswerth, dafs bei diesem Procefs alles Kobalt in die Schlacke übergeht. Versuche, im basischen Converter zu arbeiten, sind nicht besonders günstig ausgefallen, es tritt jedenfalls eine erhebliche Verlangsamung der Operation ein.

E. Dufau [4]) berichtete über die *Existenz und die sauren*

---

[1]) Mon. scientif. [4] 10, Pat. 197. — [2]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 44, 470; Ref. Chemikerzeit. 20, Rep. 272. — [3]) Eng. and Min. J. 61, 422; Ref. Chemikerzeit. 20, Rep. 185. — [4]) Compt. rend. 123, 495.

Eigenschaften des Nickeldioxyds. Wenn ein inniges Gemisch von Nickelsesquioxyd (85 g), wasserfreiem Baryt (155 g) oder Baryumcarbonat (200 g) der Einwirkung von einem elektrischen Lichtbogen auf 60 Volts und 300 Ampères ausgesetzt wird, entsteht *Baryumdinickelid*, $2NiO_2 . BaO$, welches aus dem Rohproduct durch vorsichtige Behandlung mit kaltem Wasser und wiederholtes Waschen mit Alkohol als kleine, glänzende, dunkle Krystalle vom spec. Gewicht 4,8 bei 20° erhalten wird. Diese Verbindung ist wenig beständig und wird durch Wasser in der Kälte langsam, bei Siedetemperatur schnell zersetzt. Säuren wirken heftig ein; von Chlor, Brom und Jod wird die Verbindung bei Rothgluth ziemlich leicht angegriffen. Die Existenz der erwähnten Substanz beweist die sauren Eigenschaften des Nickeldioxyds; diese sind jedoch weniger hervortretend als bei den entsprechenden Kobalt- und Manganverbindungen.

William L. Dudley, Nickelonickelihydrate, $Ni_3O_4 . 2H_2O$ [1]. — Beim Studium der Wirkung von Natriumdioxyd auf Metalle hat Verfasser verschiedene krystallinische Verbindungen erhalten, von denen er die Nickelverbindung, welche sich als Nickeloxyduloxydhydrat von der Formel $Ni_3O_4 . 2H_2O$ erwies, näher untersucht hat. Man erhält dasselbe durch Schmelzen von metallischem Nickel mit Natriumdioxyd bei Kirschrothgluth im Nickeltiegel. Nach einigen Minuten erscheinen auf der geschmolzenen Masse schuppenartige Krystalle, welche sich nach und nach vermehren und nach einer Stunde den ganzen Tiegel anfüllen. Nach dem Erkalten des Tiegels wird das unzersetzte Natriumdioxyd und das gebildete Oxyd in destillirtem Wasser gelöst; die zurückbleibenden Krystalle werden mehrmals durch Decantiren mit kochendem Wasser gewaschen und dann abfiltrirt. Da das Alkali sich nur sehr schwer auswaschen läſst, schlägt Verfasser vor, die Krystalle in einem Soxhlet'schen Extractionsapparat so lange mit Wasser zu waschen, bis das abflieſsende Wasser nicht mehr durch Phenolphtaleïn gefärbt wird, was ungefähr 50 stündiges Auswaschen erfordert. Die alsdann bei 110° C. getrockneten Krystalle werden mittelst eines Magneten von noch vorhandenem metallischem Nickel befreit. Die glänzenden Krystalle sind fast schwarz mit einem hellbronzebraunen Schimmer. Sie sind weich und lassen sich im Mörser wie Graphit zerreiben. Die Krystalle scheinen in hexagonalen Tafeln zu krystallisiren, sie sind jedoch nicht gemessen worden. Sie lösen sich langsam in Säuren unter Bildung von

[1] Am. chem. soc. J. 18, 901—903.

Nickeloxydulsalzen. Mit Salzsäure entwickeln sie Chlor, mit Schwefelsäure und Salpetersäure Sauerstoff. Sie sind unlöslich in Wasser und Alkalilösungen. Die Krystalle sind nicht magnetisch und haben ein specifisches Gewicht von 3,4115 bei 32° C. Bei 130° C. wird die Verbindung noch nicht zersetzt, dagegen beginnt bei 140° in Folge Wasserverlustes eine Abnahme des Gewichtes, welches bei 240° constant bleibt. Bei Rothgluth tritt eine weitere Gewichtsabnahme ein, und es entsteht Nickeloxydul unter Entweichen von Sauerstoff. Durch die Analyse ergab sich im Vergleich mit den für die Formel $Ni_3O_4 . 2H_2O$ berechneten Werthen folgende Zusammensetzung:

	Gefunden durch die Analyse: Proc.		Berechnet für $Ni_3O_4 . 2H_2O$ Proc.
	a	b	
Wasserverlust von 130° bis 140° C. . .	13,00	13,13	13,06
Sauerstoffverlust bei stärkerem Erhitzen	6,63		6,67
Verlust beim Erhitzen von 130° bis zur Rothgluth	18,91	18,88	18,86
Sauerstoff erhalten beim Erhitzen im Kohlensäurestrom	5,93		5,84
Nickel	63,67		63,72

Bei diesen Berechnungen wurde das Atomgewicht des Nickels zu 58,56 und das des Sauerstoffs zu 16 angenommen. Da die Verbindung in einem käuflichen Nickeltiegel hergestellt war, enthielt sie 0,71 Proc. Kobalt, dessen Vorhandensein jedoch keinen merklichen Einfluſs auf die Analyse hat. Die Verwendung von Porcellan-, Eisen-, Silber-, Gold- und Platinschmelztiegeln ist aber ausgeschlossen, weil sie noch weniger dem Natriumdioxyd widerstehen als Nickeltiegel. Auffallend ist der Wassergehalt dieser Verbindung, den Verfasser der Gegenwart von Natriumhydroxyd im Natriumdioxyd zuschreibt. Die der Nickelverbindung entsprechende Kobaltverbindung Kobaltoxyduloxydhydrat, $Co_3O_4 . 2H_2O$, ist bereits früher in der Weise erhalten worden, daſs man aus Kobaltcarbonat durch Erhitzen erhaltenes Kobaltoxyduloxyd, Co_3O_4, feuchter Luft aussetzte. Durch Erhitzen auf 240° C. hergestelltes Nickeloxyduloxyd ist zwar hygroskopisch und nimmt bei 30° C. ungefähr 7,4 Proc. Wasser auf, giebt es aber bei 110° C. vollständig wieder ab, ein Zeichen dafür, daſs kein Hydrat gebildet wurde.

H. Moissan und Ch. Moureu [1]) untersuchten die *Einwirkung von Acetylen auf Eisen, Nickel und Kobalt*, die durch Reduction mit Wasserstoff dargestellt sind. Die Reduction der Metalle wurde bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen. Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur reines und trocknes Acetylen über das pyrophorische Eisen, so tritt Erglühen ein. Ein Theil des Acetylens wird in Benzol und andere Polymere verwandelt; die gröfste Menge des Gases wird in Wasserstoff und Kohlenstoff zersetzt. Kobalt und Nickel wirken ähnlich, aber weniger energisch. Die Reaction beruht auf der Porosität der reducirten Metalle; diese absorbiren energisch Acetylen; dabei wird Wärme entwickelt, welche wieder Polymerisation und endlich Zersetzung des Acetylens bewirkt; die im Acetylen enthaltene Energie wird disponibel und durch die hervorgerufenen Reactionen tritt Glühen ein; die Erscheinung dauert fort, bis der ausgeschiedene Kohlenstoff das angewandte Rohr verstopft und das Durchströmen des Acetylens hindert. — Wenn diese Erklärung der Erscheinung richtig ist, müssen auch andere poröse Körper ähnliche Resultate liefern. Dies ist auch der Fall. Platinschwarz und Platinschwamm glühen in Acetylen unter Bildung von Wasserstoff, Kohlenstoff und Kohlenwasserstoff. Wird das Acetylen mit einem indifferenten Gase, z. B. Stickstoff, verdünnt, so tritt kein Glühen ein, der Kohlenwasserstoff wird aber langsam absorbirt und das Metall carburirt sich und hält wenig Wasserstoff zurück.

F. Quincke [2]) behauptet seinen Antheil an der Entdeckung des von Mond beschriebenen *Nickelextractionsverfahrens*.

Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.

Elektrometallurgical Company. Chromlegirungen. D. R.-P. Nr. 89 348 [3]). — Um bei der Darstellung von Chromlegirungen, welche durch Einführung von auf elektrolytischem Wege gewonnenem Chrom in die geschmolzenen Metalle erfolgt, die Oxydation des Chroms im Moment des Zusatzes zu vermeiden, überzieht man dasselbe zuvor auf elektrolytischem oder anderem Wege mit einem Ueberzug eines Schutzmetalls. Einige Tausendstel Chrom vermehren stark die Härte und Zähigkeit von Kupfer, Nickel, Gold, Silber, Zink, Blei und Zinn. Ein Zusatz von 0,5 bis 20 Proc. Chrom zu Kupfer, Messing, Neusilber etc. ergiebt Legirungen, welche an-

---

[1]) Compt. rend. 122, 1240. — [2]) Chemikerzeit. 20, 1. — [3]) Ref. Zeitschr. angew. Chem. 1896, 729.

nähernd die Bruchfestigkeit des Stahls besitzen. Derartige Legirungen haben zudem eine erhebliche Widerstandsfähigkeit gegen Druck, gegen hohe Temperaturen und gegen Säuren, Alkalien etc.

A. Mourlot [1]) berichtete über die *Darstellung und Eigenschaften des krystallisirten Chromsulfids*. Wie von Moissan angegeben, bildet sich Chromsulfid bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf metallisches Chrom. Dieses wurde im Reverberirofen mit Coksfeuer erhitzt, indem sechs bis acht Stunden ein Strom von trocknem und reinem Schwefelwasserstoff darüber geleitet wurde; die dabei erhaltene Masse war krystallinisch und liefs sich leicht pulvern. Arbeitet man im elektrischen Ofen, so entsteht eine vollkommene Schmelze, welche nach dem Erkalten einen vollständig krystallinischen Regulus liefert. Das krystallisirte Chromsulfid bildet mit Chlor bei 340° Chromchlorid und Chlorschwefel, erglüht mit Fluor bei Rothgluth, wird leicht von energischen Oxydationsmitteln angegriffen, ist gegen Säuren in der Kälte beständig und wird von Reductionsmitteln schwierig angegriffen; Wasserstoff wirkt bei 1200° nur spurenweise reducirend; das Sulfid ritzt Quarz und hat das spec. Gewicht 4,08.

Harrison E. Platten. Chromhydroxydniederschläge [2]). — Aus einer Lösung von Chromchlorid wird durch Aetzalkalimengen, die zur vollständigen Fällung des Chromhydroxyds nicht ausreichend sind, überhaupt kein Niederschlag erzeugt, oder der entstandene löst sich beim Stehen wieder auf. Durch Zusatz von Sulfaten des Ammoniums, Kaliums, Natriums oder Magnesiums zu obigen Flüssigkeiten entsteht ein der zugesetzten Aetzalkalimenge äquivalenter Chromhydroxydniederschlag, der wechselnde Mengen Schwefelsäure, nicht aber die in den zugesetzten Sulfaten enthaltenen Metalle und ebenso wenig Chlor enthält. Aus einigen quantitativen Bestimmungen der mitgerissenen Schwefelsäure im Vergleich zum Chromhydroxyd schliefst Verfasser, dafs keine Absorption, sondern eine chemische Bindung der Schwefelsäure vorliege, wofür indefs Beweise nicht erbracht werden.

A. Recoura. Ueber eine neue Classe von Chromverbindungen [3]). — Die Untersuchungen über die Eigenschaften der Salze des Chromsesquioxyds, je nach den Umständen bald eine violette, bald eine grüne Farbe anzunehmen und sonstige verschiedene Eigenschaften zu zeigen, haben zu den widersprechend-

[1]) Compt. rend. **123**, 943. — [2]) Ref. Chem. Centr. **67**, II, 468; nach Am. chem. soc. J. **18**, 608—618. — [3]) Ref. Naturw. Rundschau **11**, 468—470; nach Revue scientifique 1896 [4], **6**, 65.

sten Resultaten geführt. Verfasser hat auf Grund seiner thermochemischen Untersuchungen festgestellt, dafs diese Widersprüche sich dadurch erklären, dafs die grünen Salze zwei vollständig verschiedene Kategorien von Verbindungen darstellen und dafs von ein und demselben Chromsalz drei verschiedene Lösungen existiren: 1. eine violette Lösung, die man durch Auflösen des violetten, krystallisirten Salzes in Wasser erhält; 2. eine grüne Lösung, die man durch Kochen der violetten Lösung gewinnt; 3. eine grüne Lösung, die entsteht, wenn man das grüne feste Salz in Wasser auflöst. Es war bekannt, dafs die grüne Modification eine sehr unbeständige war und nach einiger Zeit, je nach der Concentration der Lösung und nach der Natur der Säure — die Nitrate sehr bald, die Sulfate erst nach mehreren Tagen — schneller oder langsamer, ihre ursprüngliche violette Färbung wieder annahm und dafs die grünen Lösungen niemals krystallisiren. Recoura arbeitete bei seinen thermochemischen Untersuchungen wegen der gröfseren Beständigkeit der grünen Lösungen vorwiegend mit dem Chromsulfat. Wurden der grünen Lösung steigende Mengen Natron zugesetzt und jedesmal die dabei entwickelte Wärme gemessen, so ergab sich, dafs die Wärme, welche durch Zusatz einer Natronmenge entsteht, welche äquivalent ist dem sechsten Theile der Schwefelsäure des Sulfats, genau gleich ist der Wärme, welche bei der Verbindung von Natron mit freier Säure entsteht, während alle weiteren Natronmengen viel weniger Wärme ergaben. Daraus folgt, dafs durch das Kochen der violetten Lösung ein Sechstel der Schwefelsäure frei geworden ist, und demnach die grüne Lösung ein Gemisch von Schwefelsäure und löslichem basischem Sulfat ist. Bei der Behandlung des entstandenen basischen Sulfats, $2\,Cr_2O_3 . 5\,SO_3$, mit Chlorbaryum zeigt sich, dafs dasselbe nur ein Fünftel seiner Schwefelsäure fallen läfst, während die vier übrigen Schwefelsäuremoleküle als Radical mit dem Chrom fest verbunden sind und demnach das gelöste grüne Salz, $[4\,SO_3 . 2\,Cr_2O_3]SO_3$, ein Sulfat der löslichen Base, $[4\,SO_3 . 2\,Cr_2O_3]H_2O$, ist, die Verfasser auch isoliren konnte und Sulfochromylhydrat nannte. Ueberläfst man die grüne Lösung sich selbst, so verbindet sich die freie Säure wieder inniger mit dem Sulfat, und es entsteht wieder das beständige violette Sulfat. Behandelt man das violette Sulfat mit einem Alkali, so erhält man das normale Chromoxydhydrat, das 3 Mol. Schwefelsäure aufnimmt und das violette Sulfat bildet; aus der grünen Lösung dagegen erhält man mit Alkali ein Hydrat, das nur 2 Mol. Schwefelsäure aufnimmt und das basische Salz

$Cr_2O_3.2SO_3$ bildet. Im Gegensatz hierzu ist das feste grüne Chromsulfat ein isomeres des violetten Salzes. Erwärmt man das violette Chromsulfat, $Cr_2 3SO_4 + 18H_2O$, so lange auf 90°, bis seine Zusammensetzung $Cr_2 3SO_4 + 8H_2O$ geworden ist, so erhält man eine feste, grüne, in Wasser lösliche Verbindung, die ganz andere Eigenschaften besitzt, als die violette und die oben beschriebene grüne Lösung, nämlich weder die Charaktere eines Sulfates noch die eines Chromsalzes, sondern die eines Radicals zeigt, in das alle drei Schwefelsäuremoleküle eingetreten sind. Während man nämlich durch Zusatz einer Chlorbaryumlösung zur violetten Lösung, wie zu der durch Kochen grün gewordenen Lösung sofort einen Niederschlag erhält, entsteht in der verdünnten Lösung des festen grünen Salzes keine Fällung. Während das feste grüne Salz sich mehrere Jahre unverändert hält, ist seine wässrige Lösung sehr unbeständig und giebt schon nach einer Stunde einen schwachen Niederschlag mit Chlorbaryumlösung. Das feste grüne Chromsulfat kann sich mit Schwefelsäure und beliebigen anderen Metallsulfaten so verbinden, dafs die Schwefelsäure durch Chlorbaryum nicht gefällt wird, während das Metall in Reaction treten kann; solche Verbindungen sind z. B. $Cr_2 3SO_4.SO_4H_2$ oder $Cr_2 3SO_4.SO_4Cu$ etc. Diese Verbindungen sind also weder gewöhnliche Sulfate noch Chromsalze, sondern Salze eines complicirten Säureradicals $(Cr_2 4SO_4)H_2$, das Recoura „Chromschwefelsäure“ genannt hat. Während sich die Salze, die eine grüne Farbe besitzen, im festen Zustande darstellen lassen und vollkommen beständig sind, verwandeln sich ihre wässrigen Lösungen alsbald in violettes Chromsulfat und Metallsulfat. Das grüne, feste Chromsulfat kann sich nicht nur mit 1 Mol. Schwefelsäure oder Sulfat, sondern sogar mit 2 oder 3 Mol. Schwefelsäure etc. verbinden und so die vierbasische Chromodischwefelsäure bezw. die sechsbasische Chromotrischwefelsäure bilden, die weit kräftigere Säuren als die Schwefelsäure selbst sind. Sie sind im festen Zustande sehr beständig und können auf 170° erwärmt werden, ohne Schwefelsäure zu verlieren. Aus dem grünen Chromsulfat stellte Recoura noch eine weitere neue Chromverbindung dar, indem er 1 Mol. grünes Chromsulfat mit 4 Mol. Schwefelsäure im Sandbade erwärmte. Man erhält so einen dunkelgrünen Syrup, der bei 115° seine Farbe verliert und zu einer durchscheinenden glasigen Masse von der Zusammensetzung $Cr_2 3SO_4 + 4SO_4H_2$ erstarrt, die aber im Gegensatz zur obigen Chromschwefelsäure schon bei 120° 3 Mol. Schwefelsäure abgiebt und einen Körper von der Zusammensetzung

$Cr_2 3SO_4 + SO_4H_2$ bildet. Diese letztere neue Verbindung hat zwar die gleiche Zusammensetzung wie Chromschwefelsäure, besitzt aber weder die Eigenschaften dieser, noch die des Chromsulfates oder einer anderen Chromverbindung. Sie bildet ein graues Pulver, welches sich mit grüngelblicher Farbe löst. Die Lösung fällt die Metalle aus allen Lösungen der Metallsalze, auch die der Alkali- und Ammoniumsalze als grünlich weiſse, in Wasser vollkommen unlösliche flockige Niederschläge, die alles Chrom, alle Schwefelsäure und 1 Mol. des Metalloxyds enthalten. In dieser neuen Verbindung ist das Metalloxyd mit dem Chromoxyd verbunden, welches mit der Schwefelsäure ein Säureradical, $[SO_3]_4Cr_2O_8H_2O$, bildet, das Verfasser „Sulfochromsäurehydrat" nennt. Es erklären sich nach diesen Untersuchungen die Verschiedenheiten der Modification der Chromsäuren durch die verschiedene Constitution des Radicals, welches das Chrom enthält. Dieselben Eigenschaften wie das Chromsulfat zeigen auch die übrigen Salze, jedoch sind die grünen Modificationen sehr wenig beständig. Recoura stellte auch die bisher nicht bekannte violette Chlorverbindung des Chroms, sowohl in Lösung, wie als Salz dar. Letzteres ist nur aus weniger concentrirten Lösungen darstellbar, während es bei stärkerer Concentration wieder grün wird. Verfasser hält die Existenz ähnlicher Verbindungen bei anderen Metallsalzen für möglich, doch bieten die Chromverbindungen wegen ihrer Farbenverschiedenheit ein geeigneteres Untersuchungsobject.

W. R. Whitney. Untersuchungen über Chromsulfatverbindungen[1]. — Der Verfasser hat es unternommen, die schon so oft und von den verschiedensten Forschern untersuchten modificirten Chromsulfatverbindungen, wie sie durch Erhitzen von Chromsulfat für sich allein oder in Lösung, mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure, entstehen, nochmals zu studiren, und zwar unter Benutzung der Hülfsmittel, welche die moderne physikalische Chemie dem Anorganiker zur Verfügung stellt. Die Angaben Recoura's über den Gegenstand konnten gröſstentheils bestätigt werden, so namentlich auch die, daſs die in den Verbindungen vorhandenen Säuren zum Theil keine Schwefelsäuren mehr sind, sondern complexe, Schwefel und Chrom enthaltende Säuren, etwa eben so stark wie Schwefelsäure (nicht stärker, wie Recoura meint). Die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen zeigt eine überraschende Uebereinstimmung mit den Formeln, welche die Werner'sche Theorie erwarten läſst.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 40—67.

H. F. Calvert und F. Ewan. Colloidal chromsulfuric acid [1]). — Recoura [2]) hat beim ein- bis zweitägigen Erhitzen von 1 Mol. Chromsulfat mit 4 bis 6 Mol. Schwefelsäure auf 115° eine Reihe von Körpern dargestellt, welche den Formeln $Cr_2(SO_4)_3 . 4 H_2SO_4$, $Cr_2(SO_4)_3 . 5 H_2SO_4$ u. s. w. entsprechen und welche er Chrompolyschwefelsäuren nennt. Diese Verbindungen lösen sich leicht in Wasser unter Bildung einer gelblich-grünen opalisirenden Lösung, in welcher die Verbindung wahrscheinlich im hydrolysirten Zustande als gallertartige Substanz von der Formel $Cr_2(SO_4)_3 . H_2SO_4$ und als freie Schwefelsäure vorhanden ist. W. R. Whitney [3]) hat dieses neuerdings bestätigt. Die folgenden Untersuchungen des Verfassers bilden einen neuen Beitrag für diese Bildungen. Die grüne, opalisirende Lösung wurde durch ein poröses Thonfilter (Pasteur-Chamberland-Filter) filtrirt; es blieb auf demselben eine dunkelgrüne gelatinöse Substanz zurück, während das Filtrat fast farblos war und nur eine Spur Chrom, aber einen grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure über diejenige Menge, welche der Formel $Cr_2(SO_4)_3 . H_2SO_4$ entspricht, enthielt. Es ist demnach nicht zweifelhaft, dafs der auf dem Filter zurückgebliebene Körper $Cr_2(SO_4)_3 . H_2SO_4$ war.

E. Dufau. Sur un tetrachromite de baryum cristallisé [4]). — Verfasser hat in einer früheren Abhandlung [5]) über die Bildung eines Calciumchromites, Cr_2O_3CaO, im elektrischen Ofen berichtet. Gerber [6]) hatte bereits früher die entsprechende Baryumverbindung durch Erhitzen von Chlorbaryum mit Kaliumbichromat dargestellt. Verfasser suchte durch directe Verbindung der beiden Oxyde bei hoher Temperatur das neutrale krystallisirte Chromit des Baryums darzustellen. Er bediente sich eines Moissan'schen Ofens, in dem die Mischung der Oxyde 10 Minuten durch einen elektrischen Strom von 50 Volt und 300 Amp. erhitzt wurde. Die abgekühlte grüne Schmelze, die auf den Bruchstellen deutlich krystallinisch war, wurde wiederholt mit Salzsäure behandelt, wodurch sich die Flüssigkeit unter starker Chlorentwicklung braun, darauf grün färbte. Die Behandlung mit kochender concentrirter Salzsäure wurde fortgesetzt, bis sich nichts mehr löste. Es blieb eine Mischung von Krystallen zurück, von denen die einen aus grünen Krystallblättchen von Chromoxyd bestanden, während die anderen schwarzen,

---

[1]) Chem. News **74**, 121. — [2]) Ann. chim. phys. 1895 [7], 516. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **20**, 59. — [4]) Compt. rend. **122**, 1125—1127; s. auch Bull. soc. chim. [3] **15**, 1137—1139. — [5]) Compt. rend. **121**, 689. — [6]) Bull. soc. chim. [2] **27**, 435.

glänzenden Krystalle sich als eine Verbindung von Chromoxyd und Baryt von der Formel $4\,Cr_2O_3 . BaO$ erwiesen. Die schwarzen Krystalle dieses Baryumtetrachromits, welche unter dem Mikroskop braun erscheinen, hexagonal zu krystallisiren scheinen und ein grünbraunes Pulver beim Zerreiben liefern, sind noch etwas härter als Quarz und haben ein spec. Gewicht von 5,4 bei 15°. Die Verbindung ist gegen chemische Agentien sehr beständig. Bei lebhafter Rothgluth wird sie durch Chlor unter Bildung von Baryumchlorid und Abscheidung von Chromoxyd zersetzt. Brom wirkt ebenso, dagegen scheint Jod unter denselben Bedingungen nicht einzuwirken. Durch Erhitzen des Pulvers an der Luft oder noch mehr im Sauerstoffstrome bildet sich Baryumchromat, auf dessen Bildung in der Schmelze die Chlorentwicklung beim Behandeln mit Salzsäure zurückzuführen ist. Durch Wasserdampf wird die Verbindung auch bei Rothgluth nicht zersetzt; ebenso wirkt Schwefel selbst nicht bei einer Temperatur, bei der das Glas erweicht, ein. Ebenso sind Flufssäure und Salzsäure in Lösungen, ferner concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure ohne Einwirkung. Dagegen wirken wasserfreies Flufssäure- und Salzsäuregas bei Rothgluth langsam unter Bildung von Baryumfluorid bezw. Chlorid und unter Abscheidung von amorphem Chromoxyd ein. Schmelzende Alkalien, Alkalicarbonate, Nitrate und Chlorate greifen das Baryumtetrachromit leicht unter Bildung von Chromat an. Die Analyse des Chromits, welches durch Schmelzen mit Soda und Salpeter aufgeschlossen wurde, entspricht der Formel $4\,Cr_2O_3 . BaO$.

Em. Dufau. Sur le chromite neutre de magnesium cristallisé [1]). — Das neutrale Chromit, MgO, Cr_2O_3, ist schon von verschiedenen Forschern durch Erhitzen von Magnesiumchromat oder Kaliummagnesiumchromat oder Kaliumbichromat mit Magnesiumchlorid dargestellt worden. Verfasser suchte diese Verbindung durch Erhitzen von Chromoxyd (Cr_2O_3) mit Magnesia im elektrischen Ofen direct zu gewinnen. 150 g Chromoxyd und 40 g Magnesia wurden innig gemischt und 10 Minuten durch einen Strom von 50 Volt und 300 Amp. erhitzt. Es entsteht so eine krystallinische, grünbraune, theilweise geschmolzene Masse, die in der Wärme nur wenig von concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Chlor angegriffen wird. Um die Krystalle zu isoliren, kocht man die in grobe Stücke zerkleinerte Masse mit Salpetersäure so lange, bis sich nichts mehr löst. Von den vorhandenen Verunreinigungen durch

[1]) Compt. rend. 123, 886—888.

krystallisirte Chromoxydblättchen befreit man den Rückstand durch Zerreiben. Es bleibt so ein dunkelgrünes, fast schwarzes krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskop aus grün durchscheinenden regulären Octaëdern besteht. Das spec. Gewicht beträgt 4,6 bei 20°, die Härte ist gröſser als die des Quarzes. Das Pulver hat eine hellgrüne Farbe. Bei einem zweiten Versuche, bei dem eine Stromstärke von 50 Volt und 1000 Ampère angewendet wurde, entstand eine vollständig geschmolzene, sehr harte, braune Masse, von krystallinischem Bruch, die nur sehr schwer von Säuren angegriffen wurde. Die Eigenschaften der Krystalle waren dieselben wie bei den beim ersten Versuche dargestellten. Für die Analyse wurde das feine Krystallpulver mit einem Gemisch von Kaliumcarbonat und -nitrat geschmolzen, die abgeschiedene Magnesia in Salzsäure gelöst und als phosphorsaure Ammoniakmagnesia bestimmt, während das Chrom aus der essigsauren Lösung durch Mercuronitrat gefällt wurde. Der ermittelte Gehalt an Chromoxyd und Magnesia entspricht der Formel des neutralen Magnesiumchromits, $MgCr_2O_4$. Von den Chromiten der Erdalkalien unterscheidet sich das Magnesiumchromit durch seine geringere Widerstandsfähigkeit gegen Säuren. In Schwefelsäure ist es leicht löslich, dagegen wird es von gewöhnlicher Salzsäure und Fluorwasserstoffsäure nur wenig angegriffen, während es kochender Salpetersäure widersteht. Chlor, Brom und Jod, ebenso Schwefel, sind ohne merkliche Einwirkung auf das Magnesiumchromit. Selbst durch Sauerstoff wird es bei Rothgluth nur wenig oxydirt. Die aus dem Schmelzofen kommende Masse enthält gleichfalls in Folge der Oxydation durch den Luftsauerstoff etwas Chromat. Schmelzendes Kaliumchromat und -nitrat wirken nur sehr wenig ein. Es verbindet sich also das Chromoxyd mit dem Magnesiumoxyd im elektrischen Ofen direct zu neutralem Magnesiumchromit, $MgCr_2O_4$, und zwar erhält man auch bei starker Hitze immer nur diese Verbindung, nicht aber dem Calciumchromit, $4CaO.Cr_2O_3$, und dem Baryumchromit, $4BaO.Cr_2O_3$, entsprechende Verbindungen.

G. Wyrouboff. Einige Beobachtungen über die Amidochromate [1]. Verfasser weist nach, daſs die von Löwenthal dargestellten und als Amidochromate betrachteten Salze lediglich die bekannten Bichromate sind, wie sowohl aus den zum Theil unrichtig gedeuteten Analysen, als auch namentlich unzweifelhaft aus den krystallographischen Bestimmungen hervorgeht. Das beschriebene

[1]) Zeitschr. Kryst. 26, 329; nach Bull. soc. chim. [3] 11, 845.

„amidochromsaure Lithium" ist Kaliumbichromat, herrührend von der Verwendung eines stark kaliumhaltigen Lithiumsalzes.

Margaret Douie Dougal. Effect of heat on aqueous solutions of Chrome Alum [1]). — Die schon lange bekannte Thatsache, daſs wässrige Lösungen von Chromalaun beim Erwärmen ihre violette Farbe in eine grüne verändern, und daſs beim Eindampfen diese eine nicht krystallinische grüne Masse hinterlassen, während andererseits diese grünen wässrigen Lösungen beim längeren Stehen wieder die ursprüngliche Farbe annehmen und octaëdrische Krystalle absetzen, ist von zahlreichen Autoren untersucht, aber sehr verschieden beurtheilt worden, ohne daſs eine ihrer Erklärungen vollständig hinreicht. Die eigenthümliche Erscheinung, daſs in der violetten Lösung die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlorbaryum fällbar ist, in der grünen Lösung dagegen bei gewöhnlicher Temperatur die Schwefelsäure nur zum Theil, der Rest aber erst nach andauerndem Kochen fällbar ist und diese Lösung freie Schwefelsäure enthält, kann vielleicht von der Bildung von Recoura's Chromschwefelsäure herrühren. Das spec. Gewicht der violetten Lösungen wurde etwas höher gefunden, als das der grünen Lösungen, die aus jenen ohne Wasserverlust gewonnen wurden. Es findet also bei der Bildung der grünen Lösung eine Ausdehnung statt, die wahrscheinlich auf die Bildung der freien Schwefelsäure zurückzuführen ist. Bei den vergleichenden, sehr sorgfältig angestellten Diffusionsversuchen wurde gefunden, daſs das Diffusat der grünen Lösung immer mehr Schwefelsäure, aber weniger Chrom enthält, als das Diffusat der gleichzeitig und unter genau den gleichen Bedingungen diffundirenden violetten Lösungen. Dies erklärt sich leicht, wenn man annimmt, daſs die grüne Lösung eine colloidale und daher schwerer diffundirbare Chromschwefelsäure enthält. Die von anderen Autoren beobachtete Erscheinung, daſs $^1/_6$ der Schwefelsäure in der grünen Lösung frei wird und $^1/_3$ derselben durch Chlorbaryum fällbar, findet ihre Erklärung dadurch, daſs die Chromalaunlösung beim Erhitzen in Kaliumsulfat, Chromylschwefelsäure und freie Schwefelsäure zerfällt nach der Gleichung $2[Cr_2(SO_4)_3, K_2SO_4] + H_2O = [Cr_4O(SO_4)_4]SO_4 + 2K_2SO_4 + H_2SO_4$. Dies Verhalten der erhitzten Lösungen hat eine Aehnlichkeit z. B. mit dem gewisser Kobaltamine, von denen z. B. das Chloropurpureosulfat beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure keine Salzsäure entwickelt und in dem das Chlor durch Silbernitrat nicht

[1]) Chem. Soc. J. 119, 1526—1530.

fällbar ist. Aehnlich ist auch das Verhalten von Aluminiumacetat, bei dem nach Gerlach gleichfalls Säure frei wird und sich eine colloidale Masse bildet.

G. Baugé[1]) beschrieb ein *krystallinisches Ammoniumchromocarbonat*, $CrCO_3 . (NH_4)_2CO_3 . H_2O$. Dieses Salz erhält man aus dem nach Moissan's Methode dargestellten Chromoacetat; das mit luftfreiem Wasser in Wasserstoffatmosphäre gewaschene Acetat wird in der eben hinlänglichen Menge concentrirten Ammoniakwassers oder alkoholischen Ammoniaks gelöst, indem man Wasserstoff durch das Gefäfs leitet; dann wird der Wasserstoffstrom durch Kohlensäure ersetzt, wobei ein krystallinisches Pulver ausgeschieden wird; dieses wird mit ammoniakalischem Wasser und darauf mit Alkohol und mit Aether ausgewaschen. Dasselbe Salz entsteht durch Sieden einer ammoniakalischen Chromoacetatlösung mit Sodalösung in einer Wasserstoffatmosphäre; es bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver von mikroskopischen, harnsäureähnlichen, büschelförmig vereinigten Krystallen, wirkt kräftig reducirend und wird von Chlor bei dunkler Rothgluth in Chromochlorid verwandelt.

Ad. Vandenberche. Ueber die Darstellung von reinem Molybdän[2]). — Eine kritische Studie der zur Darstellung von Molybdän angegebenen Methoden führte zu folgenden Resultaten:

1. Wenn man nach dem Vorgange von Berzelius, Wöhler, Rammelsberg, Débray, Lothar Meyer und Haas Molybdäntrioxyd im Wasserstoffstrom reducirt, so entsteht bei Anwendung von Platinschiffchen ein platinhaltiges Molybdän, während zugleich das Schiffchen Molybdän aufnimmt und bald brüchig wird. Der Verfasser hat daher in Porcellanschiffchen gearbeitet, welche sich mit einer Kruste von Siliciummolybdän überziehen. Auch das erhaltene Molybdän, von schön blafsgrauer Farbe, enthielt Spuren von Silicium; zu deren Entfernung wäscht man es nach einander mit Flufssäure, Salzsäure und destillirtem Wasser und trocknet im Vacuum. Wenn das so erhaltene Molybdän, welches noch niedere Molybdänoxyde enthalten kann, nach dem Vorgange von Lothar Meyer und Haas, im Salzsäurestrom auf 200° erwärmt wird, so giebt es nach dieser Behandlung die Reaction der Chloride, so dafs auf diesem Wege eine Reinigung des Metalles nicht zu erzielen ist. Erhitzt man im Salzsäurestrom auf 500°, so bildet sich, unabhängig von dem weifsen Sublimat Debray's, eine

---

[1]) Compt. rend. 122, 474. — [2]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 385.

rothe Substanz, die als Oxychlorid angesprochen wird, und es entweicht Wasserstoff.

2. Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Molybdänpolysulfid nach von der Pfordten enthielt das Reactionsproduct nach 24 Stunden noch Schwefel, welcher auch nach weiteren 24 Stunden noch spurenweise vorhanden war; die Methode ist daher für die Darstellung gröfserer Mengen Molybdän ungeeignet.

3. Das von Sternberg und Deutsch fabricirte pulverförmige Molybdän des Handels, welches nach Verfasser durch Reduction von Calciummolybdat und Kohle erhalten wird, enthält 8 Proc. Kohlenstoff; bei längerem Trocknen bei 100° scheint dasselbe bereits oxydirt zu werden.

Während somit — vielleicht abgesehen von dem Moissan'schen Verfahren — keine Methode zur Darstellung reinen Molybdäns existirt, hat Verfasser das Princip einer neuen Methode zur Darstellung dieses Metalles in verschlossenem Couvert der belgischen Akademie der Wissenschaften anvertraut.

Ad. Vandenberche. Einwirkung einiger Gase auf erhitztes Molybdän [1]. — Fein vertheiltes, nach der im vorstehenden Referat erwähnten neuen Methode bei niederer Temperatur dargestelltes Molybdän ändert sein Aussehen und Gewicht weder beim Erhitzen im Wasserstoffstrom, noch beim Erhitzen in reinem Stickstoff. Kohlensäure wird von Molybdän bei 700° zu Kohlenoxyd reducirt, wobei das Metall sich braun färbt; diese Reaction ist, wie aus den Versuchen Muthmann's hervorgeht, umkehrbar.

M. Guichard [2] berichtete *über den Molybdänglanz und die Darstellung des Molybdäns.* Die untersuchte Probe war von Schweden und enthielt Spuren von Selen; ihre Zusammensetzung entsprach im Mittel Mo: 60 Proc., S: 39 Proc., Fe: 0,9 Proc., Si: 0,4 Proc. Beim Erhitzen im elektrischen Ofen mit einem Strome von 350 Ampère und 60 Volt wurde Schwefeldampf und schweflige Säure entwickelt, der Molybdänglanz verlor seinen Glanz und zeigte bisweilen Andeutung von Schmelzen; bei einem Strom von 900 bis 950 Ampère und 50 bis 55 Volt schmilzt es und verliert in fünf Minuten seinen Schwefel vollständig, während Kohlenstoff aufgenommen wird. Das dabei erhaltene *Molybdän* hatte die Zusammensetzung: Mo: 91,3 bis 91,8 Proc., Fe: 2,1 Proc., C: 7,2 bis 6,64 Proc.

M. Guichard. Sur un iodure de molybdän [3]. — Da sich

[1] Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 397. — [2] Compt. rend. 122, 1270. — [3] Daselbst 123, 821—823.

Jod selbst in starker Hitze nicht mit Molybdän verbindet, versuchte Verfasser durch Einwirkung von trocknem Jodwasserstoffgas auf Molybdänpentachlorid, $MoCl_5$, ein Molybdänjodür zu erhalten. Aus dem in einer langen Röhre von böhmischem Glas befindlichen, nach der Methode von Moissan im elektrischen Schmelzofen dargestellten, gepulverten Molybdän stellte Verfasser durch Ueberleiten von Chlor das Molybdänpentachlorid dar. Darauf leitete er von der entgegengesetzten Seite durch das Rohr einen Kohlensäurestrom und dann unter Erwärmen des Chlorides trocknes Jodwasserstoffgas. Hierbei wurde eine ziemlich grofse Menge von Jod frei und durch den Gasstrom mit fortgeführt, während anstatt des Chlorides ein unschmelzbarer, nicht flüchtiger Körper zurückblieb, der durch wasserfreien Schwefelkohlenstoff von geringen Mengen freien Jods befreit und bei 100° mehrere Stunden getrocknet wurde. Das so dargestellte Molybdänjodür, MoJ_2, stellt ein braunes, amorphes Pulver dar, welches unlöslich in Wasser und Alkohol ist und ein spec. Gewicht von 4,3 besitzt. Wenn man das Molybdänjodür im luftleeren Rohre selbst bis zum Schmelzen des Glases erhitzt, so zersetzt es sich nicht, dagegen verliert es beim Erhitzen im offenen Rohre an der Luft oder im Sauerstoffstrome sein Jod und verwandelt sich in Oxyd, das bei weiterem Erhitzen in Molybdänsäure übergeht. Beim Erhitzen im Wasserstoff bildet sich bei 500° schwarzes, pulveriges, metallisches Molybdän unter Freiwerden von Jodwasserstoff. Chlor reagirt ebenso wie Brom unter 240° auf Molybdänjodür und bildet Jodchlorür bezw. Bromchlorür. Schwefel verwandelt das Jodür in schwarzes Sulfür, welches an der Luft schweflige Säure abgiebt. Stickstoff reagirt mit Molybdänjodür selbst nicht bei einer Temperatur, bei welcher das Glas erweicht. In Berührung mit Wasser in der Kälte zersetzt sich das Molybdänjodür nur wenig, dagegen beim Kochen mit Wasser schon in einigen Minuten unter Bildung von Jodwasserstoffsäure; in Folge dessen giebt die wässrige Flüssigkeit mit Silbernitrat einen Niederschlag. Beim Erhitzen mit überhitztem Wasserdampf verflüchtigen sich reichliche Mengen von Jodwasserstoff und schliefslich beim weiteren Erhitzen auch merkliche Mengen Wasserstoff. Unter 100° bildet sich hierbei Molybdänoxyd, MoO, welches dem Jodür entspricht, dagegen verwandelt sich dieses Oxyd bei höherer Temperatur in MoO_2 auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers unter Freiwerden von Wasserstoff. Schwefelwasserstoff verwandelt das Molybdänjodür in Sulfür. Schwefelsäure und Salpetersäure greifen das Molybdänjodür in der Kälte nur wenig an, dagegen

scheidet sich in der Wärme unter Freiwerden von Jod ein rothes unlösliches Pulver ab, das sich bei höherer Temperatur in weifse Molybdänsäure verwandelt. Kalilauge wirkt in der Kälte ebenfalls nur wenig ein.

Gunner Jörgensen. Das dem Cupridiammoniumsulfat entsprechende Molybdat [1]). — Verfasser suchte das dem Cupridiammoniumsulfat entsprechende Molybdat herzustellen, indem er eine Auflösung von Natriummolybdat mit einem Ueberschufs von Kupfersulfat fällte, den gebildeten, lichtgrünen Niederschlag auswusch und in Ammoniakwasser löste. Beim Zusatz von zwei Raumtheilen Weingeist entsteht ein ultramarinblauer Niederschlag, jedoch war die Fällung auch bei Zusatz der doppelten Menge Weingeist nicht vollständig. Der blaue Niederschlag verlor beim Stehen an der Luft leicht einen Theil des Ammoniaks und wurde grün. Beim Uebergiefsen einer gröfseren Menge der obigen ammoniakalischen Lösung mit Weingeist und Stehenlassen in der Kälte schieden sich dunkelblaue Nadeln (5 mm lang) ab. Gegen Wasser, verdünnte Salpetersäure und Ammoniak verhält sich das Salz, wie das von Sonnenschein dargestellte. Weingeist hat keine Einwirkung, Ammoniumsulfhydrat löst die Molybdänsäure, indem schwarzes Kupfersulfid zurückbleibt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $CuMoO_4 . 4NH_3$ = Cupridiammoniummolybdat. Das Salz ist also im Gegensatz zu dem entsprechenden Sulfat wasserfrei. Bei gewöhnlicher Temperatur verliert es Ammoniak und geht in Cupriammoniummolybdat über.

K. A. Hofmann. Eine neue Persulfomolybdänsäure: Hexasulfomolybdänsäure [2]). — Berzelius [3]) schrieb der von ihm entdeckten amorphen Persulfomolybdänsäure die Formel MoS_5H_2 zu; Krüfs [4]) behielt diese Formel bei, vermochte aber nur ein saures Salz von der Zusammensetzung MoS_5KH darzustellen. Weder Säure noch Salz konnten mit Sicherheit rein erhalten werden, so dafs obige Formel der strengen Begründung entbehrt.

Die vom Verfasser dargestellte neue Persulfomolybdänsäure ist dagegen, wie auch ihre Salze, krystallisirt und hat laut angeführten Beleganalysen die Zusammensetzung einer *Hexasulfomolybdänsäure*, MoS_6H.

Zur *Darstellung* löst man 20 g gewöhnliches Ammoniummolybdat in 260 ccm Wasser, fügt 20 ccm 7 proc. Ammoniak-

---

[1]) Ref. Chemikerzeit. 20, Rep. 225; nach Tidsskrift Physik og Chemi 1896, 1, 187. — [2]) Chemikerzeit. 20, 155; Zeitschr. anorgan. Chem. 12, 55—62. — [3]) Pogg. Ann. 82, 429. — [4]) Ann. Chem. 225, 41.

flüssigkeit zu, leitet während vier Stunden Schwefelwasserstoff ein und filtrirt in eine verdünnte wässrige Lösung von Ammoniumpolysulfid. Letztere wird bereitet durch Behandlung von Einfach-Schwefelammonium (aus 300 ccm 7 proc. Ammoniaks) mit überschüssigen Schwefelblumen. Nach achttägigem Stehen erhält man schwarze, schwer in Wasser lösliche Nadeln von Ammoniumhexasulfomolybdat, welche durch Waschen mit Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, gereinigt werden. — Durch doppelte Umsetzung des Ammoniumsalzes wurden dargestellt das Cäsium- und Thalliumsalz, beide schwarz, gut krystallisirt, in Wasser kaum löslich. Das leichter lösliche Kaliumsalz entsteht aus dem Ammoniumsalz durch kalte 10 proc. Kalilauge. — Mit 10 proc. Salzsäure in der Kälte behandelt, liefert das Ammoniumsalz die freie Säure. Diese verbindet sich mit Alkohol zu einer krystallinischen Substanz, welche beim Erhitzen mit Kali Mercaptan liefert. — Durch Digestion des Ammoniumsalzes mit Kaliumsulfhydrat entsteht das Krüſs'sche Salz, aus diesem durch Ansäuern die amorphe Säure von Berzelius. — Dieser verhältniſsmäſsig glatt verlaufende Uebergang macht für die Säure von Berzelius die Formel einer Pentasulfomolybdänsäure, MoS_5H, wahrscheinlich. — Unter der Annahme siebenwerthigen Molybdäns und kettenförmiger Bindung eines Theiles der Schwefelatome (entsprechend der Bildung aus Sulfomolybdat und Polysulfid) kommt Verfasser zu folgenden Constitutionsformeln:

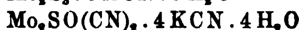
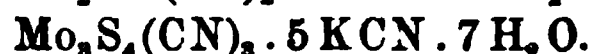
Pentasulfomolybdänsäure: $S_3MoS . SH$
Hexasulfomolybdänsäure: $S_3MoS . S . SH$.

K. v. d. Heide und K. A. Hofmann. Ueber Verbindungen der niederen Molybdänoxyde und Sulfide mit Ammoniak und mit Cyankalium [1]). — Die Untersuchung wurde durch die Anschauungen Werner's über die Constitution anorganischer Verbindungen veranlaſst. Zunächst wurde Molybdäniammoniummolybdat, $4 MoO_3 . MoO_2 . 2 NH_3 . 7 H_2O$, in der Weise dargestellt, daſs gewöhnliches Ammoniummolybdat in Wasser (1 : 14) gelöst und mit der halben Gewichtsmenge salzsauren Hydroxylamins auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Ein dabei gebildeter orangegelber Niederschlag geht alsbald mit gelbgrüner Farbe in Lösung, aus welcher bei Luftabschluſs trigonale Krystalle der obigen Zusammensetzung krystallisiren. Die Titration mit Jod oder Permanganat ergiebt, daſs auf 5 Molybdänatome 1 Atom Sauerstoff aufgenommen wird.

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 12, 277.

Wie schon Péchard fand, besitzen die niederen Molybdänoxyde und Sulfide grofse Neigung, sich mit Cyankali zu verbinden. Als 10 g Molybdänsäure mit Kalihydrat in mäfsigem Ueberschufs neutralisirt und in concentrirter Lösung mit 20 g Cyankalium und 5 g Hydroxylaminchlorhydrat in der Wärme behandelt wurden, trat unter langsamer Stickstoffentwicklung erst eine gelbrothe, später eine rothviolette Färbung ein. Die nunmehr in violetten, monoklinen Krystallen sich abscheidende Verbindung hat die Zusammensetzung $MoO_2 . 4KCN . NH_2OH . H_2O$.

Aus Molybdäntrioxyd mittelst Jodkalium und Salzsäure und nachfolgendem Neutralisiren mit Kali erhaltenes Molybdändioxydhydrat verbindet sich mit Cyankali zu rothen in Kalilösung unlöslichen, rhombischen Krystallen, $MoO_2 . 4KCN . 10H_2O$, welche sich in Wasser mit blauer Farbe lösen. Durch Fällen dieser blauen Lösung mit Alkohol wurden Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung erhalten. — Durch Fällen einer salzsauren Molybdändioxydlösung mit Schwefelwasserstoff dargestelltes Molybdändisulfid gab mit Cyankalium je nach der Concentration und der Dauer der Einwirkung die drei Verbindungen:


$Mo_2S_3 . 6KCN . 5H_2O$

$Mo_2SO(CN)_2 . 4KCN . 4H_2O$

$Mo_3S_4(CN)_3 . 5KCN . 7H_2O$.

Im Gegensatz zu Péchard's Angaben enthalten alle diese Verbindungen das Molybdän in niederer, dem Dioxyd oder Sesquioxyd entsprechender Oxydationsstufe.

H. Moissan[1]) veröffentlichte *Untersuchungen über Wolfram.* — Reines Wolfram wurde dargestellt durch Erhitzen von reiner Wolframsäure (800 g) mit Zuckerkohle (80 g) im elektrischen Ofen mittelst eines Stromes von 900 Ampère und 50 Volt in zehn Minuten. Die Tiegelkohle wirkt nicht mit, wenn man die vollkommene Schmelzung des Metalles vermeidet; die überschüssige Wolframsäure verdampft. Das so erhaltene Wolfram läfst sich in porösem Zustande zusammenschweifsen, wenn frei von Kohlenstoff ritzt es Glas nicht; es kann leicht gefeilt werden; sein specifisches Gewicht ist 18,7; es wirkt nicht auf die Magnetnadel. Wolfram wird durch Fluor bei gewöhnlicher Temperatur unter Entzündung und Bildung eines flüchtigen Fluorids angegriffen; mit Stickstoff und mit Phosphor verbindet es sich nicht bei Rothglühhitze; im elektrischen Ofen giebt es mit Bor und Silicium

[1]) Compt. rend. 123, 13.

krystallinische Verbindungen, welche Rubin leicht ritzen; bei 1200° reducirt es Kohlensäure leicht unter Bildung eines blauen Oxydes, ohne Kohlenstoffabscheidung. Geschmolzenes Wolfram oxydirt sich nicht merklich in feuchter Luft und wird schwierig von Schwefelsäure, Salzsäure oder Flufssäure angegriffen; ein Gemisch von Salpetersäure und Flufssäure wirkt schnell lösend. Kräftige Oxydationsmittel, wie geschmolzenes Kaliumchlorat, greifen gepulvertes Wolfram unter Feuererscheinung an. — *Wolframcarbid*, W_2C, welches bei der Darstellung von Wolfram entsteht, wenn überschüssige Kohle angewandt wird, ist eisengrau, sehr hart, ritzt Korund, hat das specif. Gewicht 16,06 bei 18° und giebt beinahe dieselben Reactionen wie das Wolfram, ist aber leichter angreifbar, brennt in Sauerstoff bei gegen 500° und liefert dabei Wolframsäure und Kohlensäure. Bei Rothglühhitze brennt es in Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd.

L. A. Hallopeau[1]) untersuchte die *Einwirkung von Ammoniak auf Kalium- und Natriumparawolframat*; dabei entstehen Doppelwolframate. *Ammonium-Kaliumparawolframat*, durch Fällen einer concentrirten Lösung von Kaliumparawolframat durch einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak erhalten, bildet einen krystallinischen Niederschlag, welcher in kaltem Wasser wenig, in heifsem leicht löslich ist; die Lösung giebt beim Eindampfen das Ammoniumdoppelsalz $12\,WoO_3 . 5\,[{}^1/_2(NH_4)_2O + {}^1/_2K_2O)] + 11\,H_2O$; dieses Salz verliert bei 100° 7 Mol. Wasser; unter dem Mikroskop zeigt es sich als rhomboidale Lamellen, die auf polarisirtes Licht stark wirken. *Ammonium-Natriumparawolframat*, in analoger Weise erhalten, krystallisirt aus heifsem Wasser in rhombischen Prismen von der Zusammensetzung $12\,WoO_3 . 4\,(NH_4)_2O . Na_2O + 14\,H_2O$, verliert 12 Mol. Wasser bei 100° und wirkt schwach auf polarisirtes Licht. Giefst man Ammoniakwasser tropfenweise in eine Lösung von Natriumparawolframat, so bildet sich ein Niederschlag, welcher beim Umschütteln verschwindet; wenn man im Augenblick, wo dieses Verschwinden nur langsam eintritt, mit dem Zusatz von Ammoniak aufhört, setzt die Lösung nach dem Stehen eine krystallinische Verbindung ab, welche sich in heifsem Wasser löst; diese Lösung liefert nach Concentration ein neues Salz von der Zusammensetzung $12\,WoO_3 . 3\,(NH_4)_2O . 2\,Na_2O + 15\,H_2O$, welches bei 100° 12 Mol. Wasser enthält; dieses Salz ist früher von Marignac erhalten. Die Krystalle wirken stark auf polarisirtes Licht. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf überschüssiges

---

[1]) Compt. rend. **123**, 180.

Natriumparawolframat entsteht das saure Wolframat, $16\,WoO_3 \,.\, 3(NH_4)_2O \,.\, 3\,Na_2O + 22\,H_2O$, in prismatischen Krystallen.

J. G. de Benneville [1]) berichtete über *Carbide von Chrom, Molybdän und Wolfram*, indem er die Darstellung und Zusammensetzung verschiedener Carbide von der Zusammensetzung $Fe_7Cr_2C_3 \,.\, Fe_7(CrMo)_3C_4$ und $Fe_7(CrWo)_6C_4$ beschrieb.

Henri Moissan. Darstellung und Eigenschaften des Uraniums [2]). — Um Uranium durch Reduction mit Alkalimetallen darstellen zu können, erhitzte der Verfasser Chlornatrium im Dampfe von Uranchlorid, wobei das Doppelsalz $UCl_4 \,.\, 2\,NaCl$ entstand. Dasselbe ist krystallinisch, hat apfelgrüne Farbe, schmilzt bei 390°, ist in kaltem Wasser löslich und wird durch Alkohol zersetzt; es ist weit weniger hygroskopisch als das Chlorid, UCl_4, und giebt im geschmolzenen Zustande fast gar keine Dämpfe ab. Durch Erhitzen eines Gemenges des Doppelsalzes mit Natrium im Holzfeuer wurde metallisches Uran dargestellt. Die pulverige Masse wurde zuerst mit 96 proc. Alkohol und darauf mit kaltem Wasser gewaschen und durch Behandlung mit Alkohol und Aether getrocknet. Gröfsere Mengen Uran konnten leicht im elektrischen Ofen durch Erhitzen eines Gemisches von Uranoxydoxydul, U_3O_8, mit Zuckerkohle dargestellt werden. Bei Anwendung von 40 g Zuckerkohle auf 500 g Oxydoxydul und einem Strom von 800 Ampère und 45 Volt gelingt es leicht, ein fast kohlenfreies Uran im geschmolzenen Zustande darzustellen. Das Oxydoxydul wird durch Calciniren des Urannitrats dargestellt. Wenn man das Gemenge mit Kohle zu lange im elektrischen Ofen erhitzt, nimmt das Uran viel Kohlenstoff auf. Um die Aufnahme von Stickstoff zu verhindern, schliefst man den Luftzutritt möglichst aus. Die Oberfläche des 0,1 bis 0,5 Proc. Kohlenstoff enthaltenden Urans kann durch Erhitzen unter einer Decke des Uranoxydoxyduls gereinigt werden. Auch hierbei mufs man Luftzutritt möglichst ausschliefsen. Auch durch Elektrolyse des geschmolzenen Doppelsalzes mit einem Strom von 8 bis 10 Volt und 50 Ampère unter Anwendung von Kohleelektroden kann man leicht metallisches Uran darstellen. Am besten nimmt man die Elektrolyse in einer Wasserstoffatmosphäre vor. Man nimmt die Schmelze mit Eiswasser auf und wäscht schnell mit Alkohol, da fein vertheiltes Uran Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Das Metall bildet Kryställchen bis zu 1 mm Seitenlänge. Wendet man eine Eisen-

---

[1]) Bull. soc. chim. 16, 227; nach Americ. chem. J. 17, 791. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 9, 264—272; vergl. Compt. rend. 122, 1088.

elektrode an, so erhält man silberweifse Legirungen von Eisen mit Uran, die sich leicht feilen lassen und sehr feines Korn besitzen.

Das reine Uranium hat absolut weifse Farbe und ist nur bei einem Gehalt an Stickstoff gelblich. Es läfst sich wie Eisen poliren und leicht feilen. Es ritzt nicht das Glas. Erhitzt man es unter Kohle, so läfst es sich härten. Wenn es eisenfrei ist, ist es nicht magnetisch. Im elektrischen Ofen läfst es sich weit leichter destilliren als Eisen und bildet bei der Condensation Kügelchen, die von Eisen ganz frei sind. — Das fein vertheilte durch Elektrolyse dargestellte Uran entzündet sich im Fluor unter Bildung eines flüchtigen grünen Fluorids. Chlor greift bei 180°, Brom bei 210°, Jod bei 260° unter Entflammung an, wobei das Metall vollständig in die Haloide verwandelt wird. Chlorwasserstoffgas greift Uran unter Aufglühen bei Dunkelrothgluth an. Im Sauerstoff entzündet sich gepulvertes Uran bei 170°. Mit Porcellan oder Glas geschlagen, giebt Uran Funken wie Stahl, und die Funken sind um so heller, je kohlenreicher das Uran ist. Mit Schwefel giebt Uran bei 500° ein schwarzes Sulfid, welches durch Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff langsam angegriffen wird. In einem Stickstoffstrom auf 1000° erhitzt, bedeckt sich Uranium mit einer gelben Schicht von Nitrid. Mit Ammoniak reagirt pulverförmiges Uran ohne Aufglühen unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung eines schwarzen krystallinischen Pulvers, das noch näher untersucht wird.

H. Bornträger. Seltsames Verhalten des Urannitrats [1]). — Chemisch reines, krystallisirtes Urannitrat (der chemischen Fabrik Andernach) zeigt, wenn es beim Trocknen mit den Händen gerieben wird, ein starkes elektrisches Leuchten.

Vanadium, Niobium.

Otto Vogel. Vanadinstahl [2]). — Ein Vanadinzusatz von 0,5 bis 1 Proc. zu flüssigem Stahl erhöht nach Versuchen von Hélouis die Bruchfestigkeit bis auf das Doppelte und mehr des ursprünglichen Betrages, während gleichzeitig die Dehnung abnimmt. Der Vanadinstahl nimmt beim Härten eine aufserordentliche Härte an.

Hélouis. Procédé de fabrication d'alliages de Vanadium [3]). — Man reducirt die Salze von Vanadin, Molybdän, Uran etc. zweckmäfsig durch eine Legirung von Aluminium und Natrium

---

[1]) Deutsche Chemikerzeit. 11, 223. — [2]) Stahl u. Eisen 16, 615; Ref. Chemikerzeit. 20, Rep. 248. — [3]) F. P. Nr. 252973; Mon. scientif. [4] 10, 197.

und erhält so die reinen Metalle bezw. ihre Legirungen. Dieses Verfahren hat vor der von Combes angegebenen Methode, welche reines Aluminium zur Reduction benutzt, den grofsen Vorzug, dafs das leicht schmelzbare Natriumaluminat an Stelle der unschmelzbaren Thonerde als Nebenproduct entsteht.

A. Piccini. Ueber die Alaune des Vanadintrioxydes [1]. — Zur Darstellung der Salze des Trioxydes wurde die Elektrolyse der durch Behandlung der Lösungen des Pentoxydes mit Schwefeldioxyd gewonnenen Lösungen benutzt. *Vanadinammoniumalaun*, $(NH_4)_2SO_4 . V_2(SO_4)_3 . 24 H_2O$, wurde dargestellt, indem Ammoniummetavanadat mit Schwefelsäure angerührt und mit einer gesättigten Lösung von Schwefeldioxyd geschüttelt wurde; darauf wurde die Lösung auf dem Wasserbade zur Entfernung des Schwefeldioxydes erwärmt, filtrirt und die blaue Flüssigkeit wurde bis zum Verschwinden der blauen Farbe der Elektrolyse unterworfen. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und im Vacuum eingeengt oder bei Winterkälte zur Krystallisation gebracht. Es entstanden regulär pentagonal hemiëdrische Krystalle mit den Flächen {111} und {100} im Gleichgewicht und kleinen glänzenden Flächen von π {210}. Die Krystalle sind violett und äufserst leicht löslich; die concentrirten Lösungen haben chromgrüne Farbe und gehen bei der Verdünnung in Braungelb und Hellgelb über. Die Zusammensetzung entsprach genau der angegebenen Formel. Zur Bestimmung des Vanadintrioxydes wurde zunächst mit Permanganat oxydirt, darauf mit Schwefeldioxyd reducirt und nochmals nach Verjagung des Ueberschusses von Schwefeldioxyd mit Permanganat oxydirt. Für die zweite Oxydation, bei der Vanadindioxyd in Pentoxyd übergeführt wurde, wurde nur halb so viel Permanganat verbraucht als für die erste Oxydation, bei welcher aus dem Trioxyd Pentoxyd entstand.

Ein Alaun des Vanadins mit *Hydroxylamin* konnte nicht dargestellt werden, weil das Hydroxylamin unter Uebergang in Ammoniak das Vanadintrioxyd zu Vanadindioxyd oxydirt. *Vanadinrubidiumalaun* bildet dieselben Combinationen wie das Ammonsalz, aber mit vorherrschenden Octaëderflächen; es ist weit weniger löslich als der Ammonalaun. Fast unlöslich ist der *Vanadincäsiumalaun*. Beide Alaune haben die den Formeln $VRb(SO_4)_2 . 12 H_2O$ und $VCs(SO_4)_2 . 12 H_2O$ entsprechende Zusammensetzung. Optisch sind alle drei Alaune einfach brechend.

Aksel Larsson [2]) veröffentlichte *Untersuchungen über Niob.* —

[1]) Zeitschr. anorgan. Chem. 11, 106—115. — [2]) Daselbst 12, 188.

Bei einer Nachprüfung der von Hermann gemachten Beobachtungen über ein mit Tantal und Niob verwandtes Element, *Neptunium*, welches aus einem Mineral von Haddam in Connecticut isolirt worden war, wurde bei Untersuchung von den Euxenitsäuren gefunden, dafs das von Hermann als neu angesehene Element identisch mit Niob war. Das Atomgewicht des Neptuniums ist von Hermann auf 118,12 festgesetzt, während das Atomgewicht des Niobs nur 94 ist; dieser Unterschied mufs auf erheblichen Unreinheiten des untersuchten Materials beruhen. Während Krüfs und Nilson in der Niobsäure des Fergusonits ein neues Element annehmen, weil sie bei fractionirter Sättigung einer Lösung der Metallsäuren in Fluorwasserstoff mit saurem Fluorkalium eine Reihe von Kaliumfluorniobaten mit steigendem Aequivalent erhielten, führt Larsson diese Steigerung darauf zurück, dafs von Fraction zu Fraction immer saurere Salze erhalten wurden, welches Verhältnifs auf die Bestimmungen so eingewirkt hat, dafs die Atomgewichtserie eine Steigerung zeigt. Die von Smith und Maas für eine Chlorverbindung mit Niob gegebene Formel, $3 H_2O . Nb_2O_4 . HCl$, ist nicht durch die Analyse genügend begründet. Um *Niobate* mit constanter Zusammensetzung zu erhalten, wurden die amorphen Niobate theils mit den entsprechenden Metallchloriden bei starkem Rothglühen, oder bei Weifsglühen in etwa 2 Stunden, theils nach der Ebelman'schen Methode mit Borsäure in einem Porcellanofen in etwa 36 Stunden geschmolzen. Die auf trocknem Wege krystallisirten Niobate werden weder von kalten noch von kochenden verdünnten Säuren angegriffen; concentrirte Schwefelsäure wirkt erst bei ihrer Abdampfungstemperatur zersetzend; Kaliumdisulfat greift sie nur mit Schwierigkeit an und die Zersetzung wird erst vollständig beim Rothglühen; von einer Mischung von Fluorwasserstoff und verdünnter Schwefelsäure werden die krystallisirten Niobate bei der Temperatur des Wasserbades unvollständig zersetzt. Bei den Analysen sind die Salze allgemein mit Kaliumbisulfat zersetzt worden. Die Bestimmung der specifischen Gewichte ist durch Wägen in Benzol bei 14 bis 18° ausgeführt. *Magnesiumniobat*, $4 MgO . Nb_2O_5$, durch Schmelzen der aus einer Lösung von Kaliumniobat durch Magnesiumchlorid erhaltenen Fällung mit wasserfreiem Magnesiumchlorid, Auskochen der Schmelze mit Wasser und Behandeln des Rückstandes mit siedender Salzsäure als zurückbleibendes, weifses, krystallinisches Pulver dargestellt, bildet hexagonale Prismen und Täfelchen. — *Magnesiumniobat*, $MgO . Nb_2O_5$, durch Schmelzen des amorphen Niobats mit Borsäure und Auskochen mit Wasser erhalten, bildet

ein aus kleinen, kurzen, prismatischen doppeltbrechenden Krystallen bestehendes Pulver. — *Calciumniobat*, $2\,CaO\,.\,Nb_2O_5$, in analoger Weise wie das erste Magnesiumsalz nach Auskochen der Schmelze mit Wasser und Abschlämmen der feineren Nadeln erhalten, bildet dickere Nadeln. — *Calciumniobat*, $CaO\,.\,Nb_2O_5$, durch Schmelzen des amorphen Niobats mit Borsäure und Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser dargestellt, bildet platte Nadeln oder prismatische, flächenreiche Krystalle. — *Kupferniobat*, $CuO\,.\,Nb_2O_5$, durch Schmelzen des aus Kaliumniobat mit Kupfersulfat gefällten Salzes mit Borsäure und Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser erhalten, bildet beinahe schwarze Krystallaggregate mit glänzenden Ebenen. — *Zinkniobat*, $ZnO\,.\,Nb_2O_5$, in analoger Weise aus Kaliumniobat und Chlorzink nach Auskochen der Borsäureschmelze mit Wasser dargestellt, bildet braune Krystallaggregate, deren Farbe und Glanz der Zinkblende ähnelt; wahrscheinlich rhombisch. — *Cadmiumniobat*, $CdO\,.\,Nb_2O_5$, aus Kaliumniobat und Cadmiumnitrat wie das Kupfersalz erhalten, bildet ein gelbbraunes, aus kleinen, sehr flächenreichen Krystallen bestehendes Pulver. — *Kobaltniobat*, $CoO\,.\,Nb_2O_5$, aus Kaliumniobat und Kobaltnitrat wie das Zinksalz dargestellt, bildet ein aus kleinen, gut entwickelten Krystallen bestehendes schönes, blaues Krystallpulver. — *Yttriumniobat*, $Y_2O_3\,.\,Nb_2O_5$, durch Schmelzen der aus einer Lösung von Kaliumniobat und Yttriumchlorid erhaltenen Fällung mit wasserfreiem Yttriumchlorid dargestellt, bildet nach Auskochen der Schmelze mit Salzsäure ein krystallinisches Pulver aus besonders kleinen Krystallen. — *Yttriumniobat*, $Y_2O_3\,.\,3\,Nb_2O_5$, durch Schmelzen der erwähnten Fällung mit Borsäure und Auskochen mit Wasser erhalten, bildet ein aus feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver. — *Manganniobat*, $3\,MnO\,.\,5\,Nb_2O_5$, analog dem Kupfersalz erhalten, bildet ein aus prismatischen Stäbchen bestehendes, schmutziggelbes Pulver. *Thorniobat*, $5\,ThO_2\,.\,16\,Nb_2O_5$, aus Thorsulfat analog dem Zinksalz erhalten, bildet prismatische Nadeln, welche zuweilen Zwillingsbildung zeigen. — *Zirkonniobat*, $ZrO_2\,.\,5\,Nb_2O_5$, aus Kaliumniobat und Zirkonoxychlorid, Schmelzen der Fällung mit Borsäure und Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser dargestellt, bildet ein aus trüben, feingereiften, stäbchenförmigen, quer abgeschnittenen Nadeln bestehendes Pulver. — Versuche, Niobate von Lanthan, Baryum, Strontium, Nickel, Cerium und Beryllium zu erhalten, lieferten nicht homogene Producte. Auch *krystallisirtes Uranniobat* liefs sich nicht erhalten, denn beim Schmelzen der amorphen Verbindung mit Borsäure entsteht Uranborat in grofsen, grünen Tafeln. Vorläufige Versuche, die Niobsäure mit Kohlenstoff durch

den elektrischen Strom zu reduciren, ergaben, dafs dabei ein metallähnlicher Regulus entstand, welcher sehr kleine, schöne, flächenreiche Krystalle einschlofs.

Gold, Platin.

Edward Matthey. Ueber die Saigerung gewisser Goldlegirungen [1]). — Durch Unregelmäfsigkeiten im Goldgehalt von Proben, die südafrikanischen Goldbarren entnommen waren, wurde der Verfasser darauf aufmerksam gemacht, dafs das Gold in den Barren nicht gleichmäfsig vertheilt ist, sondern sich in der Mitte und am Boden in gröfserer Menge findet. Die Ursache der früher nicht beobachteten Erscheinung ist in dem grofsen Gehalt der Barren an Zink und Blei zu suchen. Das Zink für sich bewirkt eine kleine Anreicherung des Goldes in der Mitte kugelförmiger Barren. Weit stärker ist der Einflufs des Bleis, welches eine Bildung von zwei Schichten bewirkt; die obere Schicht ist weifs und enthält weit weniger Gold als die untere gelbe Schicht. Dafs bei Gegenwart von viel Blei Schichtenbildungen schon in den flüssigen Legirungen eintreten, ergab sich aus der Gestalt der nach der Methode von Roberts-Austen photographisch aufgenommenen Abkühlungscurven. Enthält die Legirung viel Silber, so wird die Schichtenbildung verhindert, so dafs das Gold sich ziemlich gleichmäfsig in dem Barren vertheilt.

William J. Martin, jr. The Cyanide Method of Extracting Gold from its Ores. Application to the Assays of Ores Poor in Gold and Silver. Vorläufige Mittheilung [2]). — Verfasser hat auf Veranlassung von Mallet die Cyanidmethode angewendet bei Quarzen, deren Gold- und Silbergehalt so gering ist, dafs sich die Tiegelprobe nicht mit Vortheil anwenden läfst. Das pulverisirte Erz wurde wiederholt mit $^{1}/_{4}$ proc. Kaliumcyanidlösung stark bei Luftzutritt geschüttelt. Nach dem Abfiltriren wird das Filtrat eingeengt und das Gold und Silber auf eingelegten Zinkspänen niedergeschlagen. Das Zink wird darauf mit einer gröfseren Menge Blei eingeschmolzen und der Bleikönig abgetrieben. Die Methode bietet vor der Anwendung von Chlor und Brom den Vortheil, dafs das Kaliumcyanid Gold und Silber löst, während Chlor und Brom nur das Gold lösen, auch werden die unangenehmen Dämpfe der Gase vermieden. Aufserdem werden die Metalle bei der Cyanidextraction in eine handlichere, besser

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 60, 21—35. — [2]) Americ. chem. J. 18, 309—310.

wägbare Form gebracht, als der feine Niederschlag bei der Chlor- und Bromextraction ist. Der Cyanidprocefs geht schneller von statten und bringt eine gröfsere Ausbeute an Metallen. Verfasser, der bis jetzt nur goldhaltige Quarze mit und ohne Schwefelkies prüfte, wird demnächst auch andere Erze nach der Cyanidmethode untersuchen.

Parker C. Mc. Ilhiney. The Cassel-Hinman Gold and Bromine Procefs [1]. — Dieser Procefs ist neuerdings eingeführt worden bei geringhaltigen Golderzen und solchen, die ihr Gold nicht durch Amalgamation gewinnen lassen, wie z. B. die Tellurerze von Colorado. Die nassen Processe, welche eine praktische Bedeutung erhalten haben, sind das Chlorverfahren und das Cyanidverfahren. Beim Chlorverfahren wird entweder das Erz mit Chlorgas und Wasser ohne Bewegung oder meistens unter Schütteln mit Wasser, Chlorkalk und Schwefelsäure unter normalem Druck behandelt. Zur Beschleunigung der Lösung mufs ein grofser Ueberschufs von Chlor angewendet werden; bei schlechter Röstung wird mitunter überhaupt kein Gold gewonnen. Als Ersatz für Chlor ist nun Brom verwendet worden. Verfasser bespricht alsdann die Eigenschaften von Brom und Chlor und hebt besonders hervor, dafs eine gesättigte (0,76 proc.) wässrige Chlorlösung nach T. K. Röse weniger Gold (57,6 Thle.) löste, als eine 0,2 proc. wässrige Bromlösung (nämlich 58,1 Thle.). Das Verfahren mit Brom ist im Uebrigen ganz dasselbe, wie das Chlorverfahren. Es ist aber nur dann praktisch brauchbar, wenn das überschüssige und das in Bromid umgewandelte Brom wieder gewonnen werden kann, und dies bietet auch in der Praxis keine Schwierigkeit, denn das Brom kann leicht nach Zusatz von oxydirenden Mitteln (Chlorkalk, Permanganat) und Säure abdestillirt werden, während das Gold in üblicher Weise aus der rückständigen Flüssigkeit abgeschieden wird. Beim Bromprocefs braucht das Erz nicht so stark geröstet zu werden, wodurch bei manchen Erzen (Tellurerzen) Verluste bis zu 20 Proc. des Goldes und Silbers eintreten, als beim Chlorverfahren, weil das Brom eine gröfsere, goldlösende, aber geringere oxydirende Wirkung besitzt, als das Chlor. Verfasser bespricht dann die technischen Einrichtungen und Manipulationen beim Bromprocefs und die Art der Wiedergewinnung des Broms. Das Gold wird aus der concentrirten, heifsen Flüssigkeit durch gepulvertes Eisensulfid schnell und vollständig gefällt, durch eine Filterpresse abfiltrirt und wie gewöhn-

[1]) Americ. chem. J. 18, 451—456.